# Über
# methylierte Aminotriphenylcarbinole

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät (Sektion II)

der

**Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München**

vorgelegt am 19. Juni 1907

von

**Alfons von Bentheim,**

Kapitänleutnant a. D.

aus Berlin.

---

**München.**

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.

1908.

# Über
# methylierte Aminotriphenylcarbinole.

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät (Sektion II)

der

**Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München**

vorgelegt am 19. Juni 1907

von

**Alfons von Bentheim,**

Kapitänleutnant a. D.

aus Berlin.

ACAD. LANDBAU BIBL.

---

**München.**

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.

**1908.**

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, dem Kgl. Geheimen Rat Herrn Professor Dr. Adolf Ritter von Baeyer, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, spreche ich für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank aus.

Herrn Professor Dr. K. A. Hofmann danke ich für die Liebenswürdigkeit, mit welcher er mir die Apparate zur Vornahme der optischen Untersuchungen zur Verfügung gestellt hat.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548315_0064

# Einleitung.

Vor wenigen Jahren waren von den methylierten Aminotriphenylcarbinolen nur diejenigen bekannt, welche den für die Technik wichtigen Farbstoffen, dem Malachitgrün und dem Methylviolett, zugrunde liegen. Dies erklärt sich in erster Linie wohl dadurch, dafs die anderen Vertreter dieser Reihe keine technisch verwertbaren Farbstoffe liefern. Ferner fehlte eine allgemein anwendbare, einfache Darstellungsmethode, und schliefslich waren die Komponenten nicht leicht zugänglich.

Zur Darstellung der erwähnten Farbstoffe geht man vom Dimethylanilin oder vom Michlerschen Keton und seinen Derivaten aus. Im ersten Falle dient Benzaldehyd, Benzoylchlorid, Benzotrichlorid, Chlorkohlenoxyd, Chlormethylformiat oder der durch Oxydation des Dimethylanilins wahrscheinlich intermediär entstehende Formaldehyd zur Bildung des Methankohlenstoffatoms, während man im zweiten Falle mit Benzol oder Dimethylanilin unter Zusatz geeigneter Kondensationsmittel zum Carbinol oder zur Leukobase gelangt, welch letztere durch Oxydation in das Carbinol übergeführt wird.

Dehnt man das Gebiet dieser Körper auch auf die nicht vollständig methylierten Aminoderivate aus, so ist zu bemerken, dafs allerdings schon im Jahre 1879 E. und O. Fischer[1]) das p- und das m-Aminomalachitgrün hergestellt hatten, ohne dafs es ihnen aber gelungen wäre, die Carbinole zu isolieren. Ferner glaubten O. Fischer und Schmidt[2]) im Jahre 1884 das Carbinol des o-Aminomalachitgrüns in Händen zu haben, allein v. Baeyer und Villiger zeigten später[3]), dafs dieser Körper das Anhydrid des

1) Ber. 12, 800 und 802 (1879).
2) Ber. 17, 1889 (1884).
3) Ber. 36, 2776 (1903).

acetylierten Carbinols war, und ihnen gelang es erst durch Oxydation des Urethans des o-Aminoleukomalachitgrüns und alkalische Verseifung das freie Carbinol darzustellen. Ein Jahr darauf erhielten v. Baeyer und Villiger[1]) das p-Dimethylaminotriphenylcarbinol durch Kondensation von Benzophenonchlorid mit Dimethylanilin. Ein wesentlicher Fortschritt beruhte in der Anwendung der Grignardschen Synthese auf die Darstellung der Triphenylcarbinole. So erhielten v. Baeyer und Villiger[2]) durch Einwirkung von Bromphenylmagnesium auf Benzophenone oder Benzoesäureester u. a. das o-Dimethylaminotriphenylcarbinol (H. Basset jun.). War hiermit einerseits die Möglichkeit gegeben alle methylierten Aminotriphenylcarbinole, sofern sie eine einfache Phenylgruppe enthielten und die andere Komponente zugänglich war, herzustellen, so erschien andererseits das Gebiet der durch diese klassische Methode zugänglichen Verbindungen auf die di- und tetramethylierten Aminoderivate beschränkt zu bleiben. Denn sowohl v. Baeyer und Villiger[3]) wie Sachs und Ehrlich[4]) machten die Beobachtung, dafs die halogenierten Aniline und Dimethylaniline sich nicht in Organomagnesiumverbindungen überführen lassen. Die letztgenannten Forscher glaubten allerdings diese Schwierigkeit dadurch überwinden zu können, dafs sie die Reaktion mit Hilfe von Bromäthyl einleiteten, allein auch in diesem Falle wurde kein befriedigendes Resultat erzielt, und es gelang ihnen nur durch Farbenreaktionen, die Bildung von Carbinolsalzen nachzuweisen.

v. Baeyer zeigte später[5]), dafs das o-Joddimethylanilin sich mittelst der Magnesiumverbindung glatt kondensieren läfst und schuf dadurch die Möglichkeit zur Darstellung hexamethylierter Aminoderivate nach der Grignardschen Methode.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es nun, die Reihe der methylierten Aminotriphenylcarbinole zu vervollständigen und womöglich eine Gesetzmäfsigkeit aufzufinden, welche den Einfluſs der Substituenten in verschiedenen Stellungen auf die optischen Eigenschaften der Carbonile und ihrer Salze erklärt.

---

1) Ber. 37, 2848 (1904).
2) Ber. 37, 3204 (1904).
3) L. c.
4) Ber. 36, 4296 (1903).
5) Ber. 38, 2765 (1905).

# Theoretischer Teil.

Da es sich im folgenden ausschliefslich um vollständig methylierte Verbindungen handelt, sei es gestattet, der Kürze halber die Carbinole nur mit der Stellung der Dimethylaminogruppen zu bezeichnen.

Bei Beginn dieser Arbeit waren bekannt: das p-, di-p-, tri-p-, o-, di-o-, tri-o-, m- und di-m-Carbinol, es fehlten somit noch: das op-, om-, mp-, oop-, oom-, omm-, omp-, opp-, mmp-, mpp- und das tri-m-Carbinol.

Der Erfolg, welchen v. Baeyer durch die Verwendung seines „aktivierten Magnesiums" erzielte, schien für den ersten Teil der Aufgabe eine leichte Lösung zu versprechen. Es zeigte sich jedoch bald, dafs das p-Joddimethylanilin zur Darstellung eines Carbinols nach der Grignardschen Synthese nicht verwendbar ist[1]). Trotz der verschiedensten Versuchsbedingungen und der Anwendung von Katalysatoren wurden stets die Komponenten zurückerhalten oder Nebenprodukte gebildet. Die hierbei auftretenden und schon in der Einleitung erwähnten intensiven Färbungen beruhten auf der Bildung geringfügiger Mengen von Farbsalzen, deren Isolierung jedoch nicht gelang. Da v. Baeyer mit dem m-Joddimethylanilin kein besseres Resultat erreichte, wurden diese Versuche abgebrochen und nur mehr das glatt reagierende o-Joddimethylanilin, sowie Brombenzol zur Grignardschen Synthese verwendet. Damit schwand allerdings die Möglichkeit, das mmp-, mpp- und das tri-m-Carbinol nach dieser eleganten Methode darzustellen, während es ohne Schwierigkeit gelang, die übrigen Carbinole zu erhalten. Ich liefs zu diesem Zwecke die Magnesiumverbindungen des o-Joddimethylanilins bezw. des Brombenzols auf p-Dimethylaminobenzophenon, m-Dimethyl-

1) Näheres hierüber siehe Anhang.

aminobenzophenon, mp-Michlersches Keton, mm-Michlersches Keton, sowie m- und p-Dimethylaminobenzoesäuremethylester einwirken. Das Resultat der Reaktion wir durch nachstehende Schemata erläutert:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N-C_6H_4\,.\,Mg\,.\,J + O=C=\left(C_6H_4-N\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right)_2 + H_2O$$

$$= HO-C\equiv\left(C_6H_4-N\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right)_3 + Mg\!<\!\begin{matrix} J \\ OH \end{matrix}$$

$$2\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N-C_6H_4\,.\,Mg\,.\,J + CH_3OOC\,.\,C_6H_4-N\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} + 2H_2O$$

$$= HO-C\equiv\left(C_6H_4-N\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right)_3 + 2Mg\!<\!\begin{matrix} J \\ OH \end{matrix} + CH_3OH$$

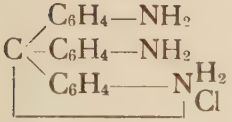
Von den genannten Körpern waren noch unbekannt das m-Dimethylaminobenzophenon und das mp-Michlersche Keton. Dieselben wurden, wie im experimentellen Teile ausgeführt ist, zum Teil erst nach vielen vergeblichen Versuchen in guter Ausbeute erhalten. Das mmp- und das mpp-Carbinol versuchte ich nach der Methode von Caro[1]) analog dem Kristallviolett durch Kondensation von Dimethylanilin mit mm-Michlerschem Keton einerseits und mp-Michlerschem Keton andererseits unter Zusatz von Phosphoroxy- oder Trichlorid zu gewinnen. Im letzten Falle entstand zwar eine intensiv blaugrüne Färbung, doch konnte kein kristallisierter Körper isoliert werden. Der erste Versuch lieferte ein zähes Produkt, welches sich fast farblos in verdünnter Salzsäure löste, ein Beweis, dafs sich überhaupt kein Carbinol gebildet hatte, da, wie später gezeigt werden wird, die Lösung des salzsauren mmp-Carbinols eine tief orangerote Farbe besitzt. Da dieser Weg nicht zum Ziele führte, versuchte ich durch Kondensation der Benzhydrole mit Dimethylanilin zu den Methanen zu gelangen. Das mpp-Methan wurde auf diese Weise mit Zinkchlorid als Kondensationsmittel in guter Ausbeute gebildet und konnte in verdünnter Salzsäure mit Bleidioxyd zum Carbinol oxydiert werden. Das mmp-Methan kristallisierte zwar nicht, gab aber beim Versetzen der salzsauren Lösung mit Bleidioxyd eine intensiv orangerote Färbung, was mit Sicherheit

1) Caro und Kern, D.R.P. 27789.

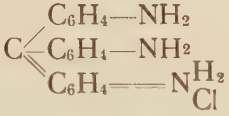
auf das Vorhandensein des Carbinols schliefsen liefs. Da der aus dieser Lösung durch Alkalien gefällte bräunliche Niederschlag nicht zum Kristallisieren zu bringen war, wurde von einer Analyse Abstand genommen. Für die Darstellung des Tri-m-Carbinols fand sich bis jetzt kein Weg und das opp-Carbinol wurde, da das o-Aminomalachitgrün bereits bekannt war, als unwesentlich übergangen.

Der Umstand, dafs die Carbinole mit Säuren teils gefärbte, teils farblose Salzlösungen bilden, läfst vermuten, dafs die Salze verschiedene Konstitution besitzen. Zur Erörterung der Konstitution ist es erforderlich, einen kurzen Rückblick auf die Entwicklung der heutigen Anschauungen auf diesem Gebiete zu werfen.

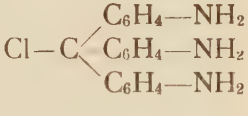
Nachdem Nietzki im Jahre 1894 durch eine neue Formulierung der Rosanilinfarbstoffe die Fittigsche Chinonformel auf die Triphenylmethanderivate übertragen hatte, eroberte sich die chinoide Theorie dieses Gebiet sehr schnell, so dafs man bald von der früheren Schreibweise, welche E. und O. Fischer diesen Farbsalzen gegeben hatte, abkam und auch dem Versuche Rosenstiehls, die Rosanilinsalze als Carbinolester zu erklären, wenig Beachtung schenkte.



E. und O. Fischer



Nietzki



Rosenstiehl

Die Anhänger der neuen Theorie gingen sogar soweit, auch die Konstitution der doppelsalzartigen Verbindungen des Triphenylchlormethans mit negativen Metallchloriden, sowie des Triphenylmethyls ihren Anschauungen anzupassen. So nahmen Kehrmann und Wentzel[1]) das Vorhandensein zweier desmotropen Formen des Triphenylchlormethans an, einer farblosen $(C_6H_5)_3$—C—Cl und einer gefärbten $(C_6H_5)_2$—C—$C_6H_4<\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}$. Von letzterer sollten sich die gefärbten Doppelsalze ableiten. Die Idee fufste auf einer Arbeit von Norris und Sanders[2]), welche dem Triphenylmethyl Gombergs bereits die Struktur eines Diphenylphenylenmethans

1) Ber. 34, 3815 (1901).
2) Am. chem. Journ. 25, 117 (1901).

mit einem zweiwertigen Kohlenstoffatom zugesprochen hatten. Nach Kehrmanns Ansicht lagert das bivalente basische Kohlenstoffatom die Elemente der Säure an und wird dadurch vierwertig. Dieser Auffassung traten v. Baeyer und Villiger[1]) entgegen. Sie untersuchten das Verhalten des Dianisalacetons und des Trianisylcarbinols gegen Säuren und fanden, dafs diese Körper auch in der Wärme keinen Holzgeist abspalten, was bei einem chinoiden System hätte der Fall sein müssen.

Sulfat des Trianisylcarbinols

v. Baeyer erblickte daher die Ursache der Färbung nicht in einer chinoiden Umlagerung, sondern in der Eigenschaft des Triphenylmethyls, als zusammengesetztes Metallion ein Salz zu bilden, und bezeichnete dieselbe mit „Halochromie". Ferner stützte v. Baeyer seine Ansicht noch durch folgendes Argument: Sowohl die gefärbten Doppelsalze des Triphenylchlormethans wie die gelbe Lösung des Triphenylcarbinols in Eisessig-Schwefelsäure verhielten sich gegen Oxydations- und Reduktionsmittel ebenso widerstandsfähig, wie das farblose Ausgangsmaterial, während sich eine chinoide Gruppe durch ihre Reaktionsfähigkeit hätte bemerkbar machen müssen. Schliefslich bewies er durch Auffindung des Potenzengesetzes[2]), dafs in den methoxylierten Carbinolen alle drei Phenyle in bezug auf die Basizität des Komplexes gleichwertig sind. Ein chinoider Benzolkern hätte hierbei eine andere Rolle spielen müssen als die beiden Phenyle. Auch Gomberg[3]) wies die Unrichtigkeit der Kehrmannschen Formel für das Triphenylmethyl mit einer Schärfe nach, dafs man sich nicht länger der Annahme eines dreiwertigen Kohlenstoffatoms verschliefsen konnte.

1) Ber. 35 1191 ff. (1902).
2) Ber. 35, 3020 (1902).
3) Ber. 35, 2400 (1902).

War hierdurch die Unhaltbarkeit der Kehrmannschen Auffassung für das Triphenylmethyl und seine oben erwähnten Abkömmlinge bewiesen, so blieb andererseits die Annahme einer chinoiden Gruppe in den Salzen der amidierten Triphenylcarbinole bestehen, um so mehr als sie durch Homolkas[1]) Entdeckung der Farbbase des Parafuchsins scheinbar eine wichtige Stütze gefunden hatte. Diese unbeständige und nicht isolierbare Iminbase ersetzte v. Baeyer durch die beständigen und wohl zu charakterisierenden Phenyliminbasen, indem er das Fuchsonphenylimin[2]), sowie die Farbbasen des Viridins[3]) (p-Phenylaminofuchsonphenylimin) und des Anilinblaus[4]) (Di-phenylaminofuchsonphenylimin) darstellte. Die Rosenstiehlsche Formel schien damit für die amidierten Carbinolsalze abgetan zu sein, zumal sie auch für das verschiedene Verhalten des Kristallvioletts und des Fuchsins gegen Natriumäthylat keine Erklärung gibt. v. Baeyer[5]) sagt in Beziehung hierauf: „Setzt man zu einer alkoholischen Lösung von Hexamethylviolett eine Lösung von Natriumäthylat, so entfärbt sich die Flüssigkeit momentan unter Bildung des Äthyläthers des Hexamethylpararosanilins. Nimmt man dagegen statt des Violetts Fuchsin oder Neufuchsin, so färbt sich die Flüssigkeit infolge der Bildung der Chinoniminbase intensiv braun und entfärbt sich bei Anwendung von Äthylalkohol langsam, von Methylalkohol schnell, genau wie eine alkoholische Lösung der Chinoniminbase, unter Bildung des Äthers des Rosanilins. Nach der Rosenstiehlschen Formel ist nun nicht einzusehen, weshalb der Verlauf der Reaktion bei einer vollständig alkylierten Base ein anderer ist als bei der nicht alkylierten, wie folgende Formeln zeigen:

$$[(CH_3)_2N.C_6H_4]_3{\equiv}C{-}Cl + NaOC_2H_5 = [(CH_3)_2N.C_6H_4]_3{\equiv}C{-}OC_2H_5 + NaCl$$

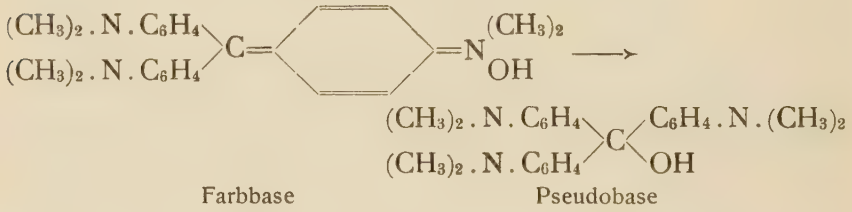
$$(H_2N.C_6H_4)_3{\equiv}C{-}Cl + NaOC_2H_5 = (H_2N.C_6H_4)_3{\equiv}C{-}OC_2H_5 + NaCl$$

Für die Nietzkische Formel bildet dagegen die Erklärung dieser Verschiedenheit keine Schwierigkeit, da man das eine Mal

1) R. Nietzki, Chemie d. organ. Farbstoffe, 2. Aufl. 1894 S. 110.
2) Ber. 37, 609 (1904).
3) Ber. 37, 2866 (1904).
4) l. c. 2870.
5) l. c. 2854.

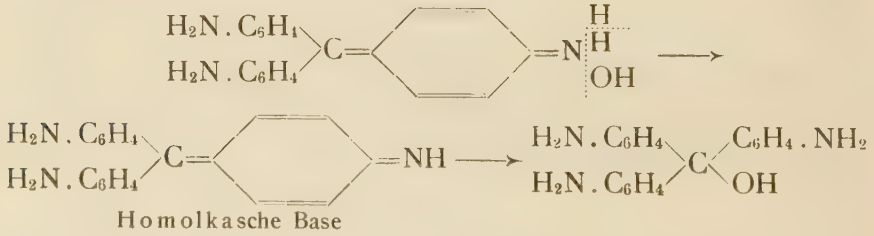
mit einem Körper vom Typus des Tetramethylammoniumchlorids, das andere Mal mit einem Chlorammonium zu tun hat. Das Fuchsin spaltet erst Chlorwasserstoff ab und das gebildete Chinonimin verbindet sich dann mit dem Alkohol. Das Violett dagegen liefert sofort den Äther des Carbinols, weil das der Theorie nach zu erwartende Zwischenprodukt, das Ammoniumäthyloxyd, nicht existenzfähig ist.“

Gegen die Annahme, daſs die Chinoniminbasen als die eigentlichen Farbbasen zu betrachten seien, sprach jedoch der Umstand, daſs Chinonimine nur schwach basischen Charakter besitzen, während die Basizität der Farbbasen derjenigen der Alkalimetalle gleichkommt. Hantzsch[1]) zog daher auf Grund seiner Untersuchungen über die Leitfähigkeit des Systems Farbsalz + NaOH den Schluſs, daſs die echten Farbbasen den Typus eines Imoniumhydroxyds besitzen und sich allmählich in „Pseudobasen“ umwandeln.




Farbbase Pseudobase

Beim Parafuchsin tritt die Homolkasche Base als Zwischenprodukt auf, welche durch Anlagerung der Elemente des Wassers in das Carbinol übergeht.



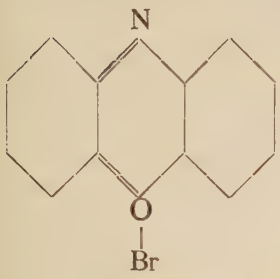

Homolkasche Base

Ferner schien der Beweis v. Baeyers gegen die chinoide Struktur der Salze des tri-p-Anisylcarbinols nicht ganz einwandfrei zu sein. Nimmt man nämlich für diese eine dem Azoxoniumbromid

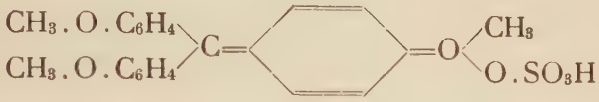
---

1) Ber. 36, 2335 (1903).

Kehrmanns[1]) analoge Formel an, so ist die Abspaltung von Methylalkohol bei dem Oxoniumsalz nicht unbedingt notwendig.




Azoxoniumbromid



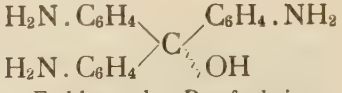

Sulfat des tri-p-Anisylcarbinols

Um diese Zweifel zu beseitigen, stellte v. Baeyer[2]) das p-Trichlor- und p-Trijodtriphenylcarbinol dar von der Überlegung ausgehend, dafs die intensiv gefärbten Salze dieser Körper, falls sie eine chinoide Gruppe enthielten, mit einem Silbersalz notwendigerweise Halogensilber abspalten müfsten. Da diese Reaktion nicht eintrat, war der Beweis geliefert, dafs keine chinoide Gruppe vorhanden ist. Die Halogenatome wirken daher ebenso wie die Methoxylgruppen nur auxochrom und rufen eine Steigerung der Färbung hervor. v. Bayer kam zu der Schlufsfolgerung, dafs die gefärbten Derivate des Triphenylmethyls eine esterartige Zusammensetzung, aber den Charakter eines Salzes besitzen und ihre Existenz den basischen Eigenschaften des Zentralkohlenstoffatoms verdanken; er nannte sie deshalb Carboniumverbindungen.

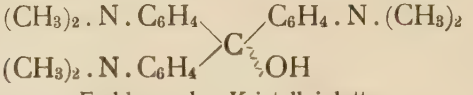
Die Untersuchungen von Walden[3]) und Gomberg[4]), welche zeigten, dafs auch farblose Verbindungen des Triphenylmethyls, wie z. B. Triphenylmethylchlorid, sich in stark dissoziierenden Lösungsmitteln gefärbt lösen und die Elektrizität leiten, liefsen die Annahme berechtigt erscheinen, dafs diese Verbindungen in zwei Zuständen existieren, einem ungefärbten nicht ionisierten und einem gefärbten ionisierten. Diese Erfahrung übertrug v. Baeyer auf die von ihm dargestellten Carbinolsalze und kennzeichnete die ionisierbare Valenz, welche er Carboniumvalenz nannte, in der Formulierung durch einen Zickzackstrich. Mit dieser Anschauung lassen sich

1) Ber. 32, 2601 (1899).
2) Ber. 38, 569 ff. (1905).
3) Zeitschr. f. physikal. Chem. 43, 385 (1903); Ber. 35, 2018 (1902).
4) Ber. 35, 2397 (1902).

auch die Resultate der vorerwähnten Untersuchungen von Hantzsch vereinbaren; die Struktur der Farbbasen des Parafuchsins und Kristallvioletts würden dann nachstehende Formeln veranschaulichen:

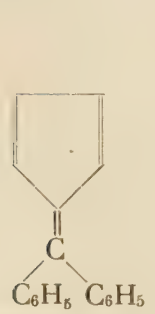


Farbbase des Parafuchsins

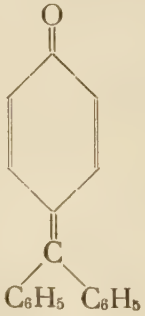


Farbbase des Kristallvioletts.

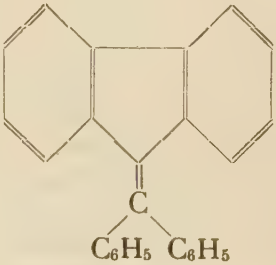
Es war hiermit festgestellt, dafs die gefärbten Salze des Triphenylcarbinols, sowie seiner Halogen- und Methoxylderivate ihre Färbung der einfachen Carboniumvalenz verdanken. Anders lagen die Verhältnisse bei dem Fuchson und seinen Abkömmlingen. Dafs hier die Färbung durch ein chinoides System bedingt wird, lag aufser allem Zweifel; es fragt sich nur, ob die Chinongruppe als solche oder nur ein Teil derselben das Chromophor bildet. Ein Vergleich des Fuchsons mit dem von Thiele[1]) entdeckten Diphenylfulven und dem Biphenyldiphenylenäthen von Kaufmann[2]) scheint hierüber Aufklärung zu geben.



Diphenylfulven



Fuchson

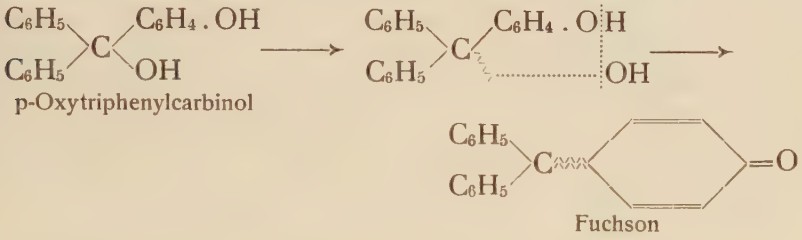


Biphenyldiphenylenäthen.

Der erste Körper ist am tiefsten gefärbt, der letzte am wenigsten. Hieraus folgt, dafs nicht die chinoide Gruppe an sich oder das Carbonyl das färbende Prinzip darstellt, sondern die aliphatischen Doppel-

1) Ber. 33, 672 (1900).
2) Ber. 29, 73 (1896).

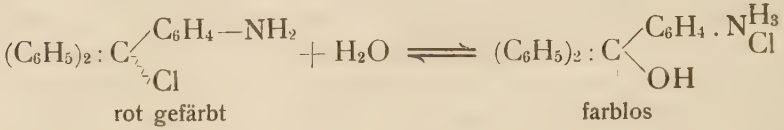
bindungen. Durch Übergang des Fünfringes in einen Sechsring wird der aliphatische Charakter derselben bereits abgeschwächt; in dem Biphenyldiphenylenäthen sind die Doppelbindungen des Fünfringes vollkommen aromatisch geworden. Ferner zog Willstätter[1]) aus der Farblosigkeit der von ihm entdeckten Chinonimine und -Diimine den Schlufs, dafs die Gruppe C=NH ein schwächeres Chromophor sei als C=O und C=C. Hierauf fufsend nahm v. Baeyer[2]) die Doppelbindung zwischen dem Methankohlenstoff und dem chinoiden Ringe als eigentliche Ursache der Färbung an und bezeichnete sie als Carboniumdoppelbindung. Folgendes Schema veranschaulicht die Entstehung der Bindung:




Die Theorie der Carboniumvalenzen erklärt leicht die zunehmende Basizität des Zentralkohlenstoffatoms bei Einführung positiver Substituenten oder, was auf dasselbe hinauskommt, bei Erhöhung der negativen Eigenschaften des Säurerestes. Die ursprünglich esterartige Verbindung geht in ein Salz über, indem aus der gewöhnlichen Valenz eine Carboniumvalenz wird. Ein sehr anschauliches Beispiel für die induzierende Wirkung des Substituenten auf die vierte Valenz des Methankohlenstoffatoms führt v. Baeyer[3]) in der achten Mitteilung über Dibenzalaceton und Triphenylmethan an: „Betrachtet man das Verhalten des p-Aminotriphenylcarbinols gegen Säuren, so ergibt sich, dafs die Basizität der Aminogruppe einerseits und die durch chemische Induktion erregte Basizität der Methylgruppe andererseits sich gerade die Wage halten. Das salzsaure Salz, welches eigentlich farblos sein sollte, ist orange gefärbt, weil ihm das orange gefärbte Carbinolsalz beigemengt ist, das seine Färbung dem Umstande verdankt, dafs die stark positive Aminogruppe

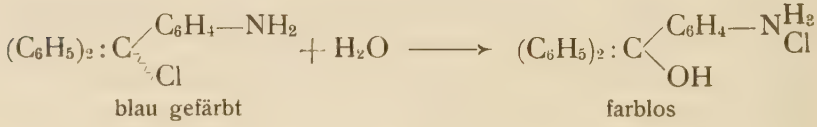
1) Ber. 37, 4605 (1906).
2) Ber. 38, 575 (1905).
3) Ber. 38, 1159 (1905).

die vierte Valenz des Methylkohlenstoffes in eine Carboniumvalenz verwandelt. Andererseits wird das rote Carbinolchlorid durch Wasser in dieses selbe Gemenge übergeführt. Es liegt hier also ein umkehrbarer Prozefs vor:




rot gefärbt — farblos

Da nun die Methoxylgruppe in der Orthostellung ungefähr dreimal schwächer wirkt als in der Parastellung, so wird dies auch bei der Aminogruppe der Fall sein. Folglich wird die Aminogruppe des o-Aminotriphenylcarbinols sehr viel positiver sein als die durch ihre induzierende Wirkung erregte Valenz des Methylkohlenstoffes, woraus hervorgeht, dafs ein blaues Carboniumsalz nur vorübergehend existieren kann, weil die Salzsäure mit der Aminogruppe verbunden bleibt. Die Reaktion ist also in der Orthoreihe nicht umkehrbar, sondern vollzieht sich nach folgender Gleichung“:

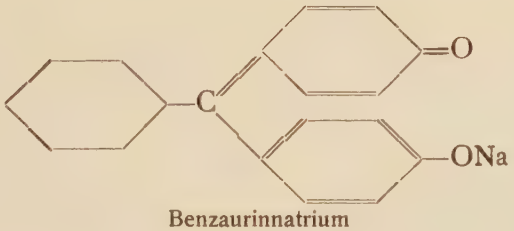



blau gefärbt — farblos

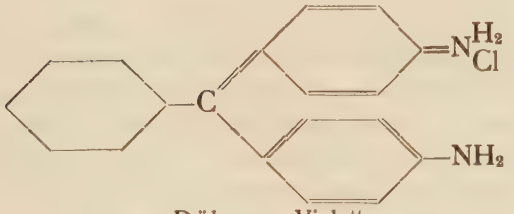
Während der chinoide Charakter des Fuchsons und seiner Derivate allgemein als feststehend anerkannt wurde, hatte v. Baeyer in seiner letzten Mitteilung über Dibenzalaceton und Triphenylmethan die Frage offen gelassen, ob die Rosanilinfarbstoffe die Rosenstiehlsche oder die chinoide Formel besitzen. Das Studium der hydroxylhaltigen Carbinole führte v. Baeyer zu einem neuen wichtigen Gesichtspunkte. Zunächst zeigte sich, dafs ebenso wie in den Anisylcarbinolen, so auch in den Phenolabkömmlingen der Substituent in Parastellung den basischen Charakter des Methylkohlenstoffs am meisten steigert. Die Basizität bedingt hier ein Labilerwerden des Hydroxyls, was wiederum die Bildung eines Chinons durch Abspaltung von Wasser zur Folge hat. Da sich nun das Vorhandensein des Chinons durch die Färbung zu erkennen gibt, bietet die Zeitdauer des Bestehens der Farbe gleichzeitig einen Mafsstab für die Beständigkeit des Chinons. Löst man nämlich das p-,

o- und m-Oxyfuchson in überschüssigem Alkali, so verschwindet die blaurote Farbe des o- und die rote des m-Oxyfuchsonsalzes schnell, das violette Benzaurinsalz widersteht dagegen am längsten der Umlagerung in das farblose Carbinolsalz. Andererseits wird aus den farblosen alkalischen Lösungen der Carbinolsalze durch Essigsäure sofort das gelbe Benzaurin gefällt, während die als farblose Carbinole ausgeschiedenen m- und o-Derivate erst allmählich oder durch Einwirkung von Mineralsäuren in die gefärbten Chinone übergehen.

Ein Vergleich des Benzaurinnatriums mit dem Döbnerschen Violett einerseits und des Aurinnatriums mit dem Parafuchsin andererseits in bezug auf die optischen Eigenschaften ihrer Lösungen veranlafste v. Baeyer zu der wichtigen Schlufsfolgerung, dafs diese Körper, da sie ein gleiches Absorptionsspektrum zeigen, auch gleiche Konstitution besitzen müssen.



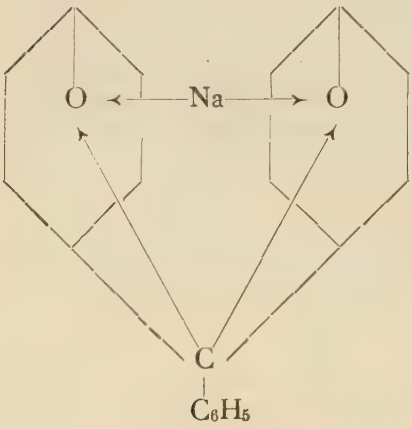

Benzaurinnatrium



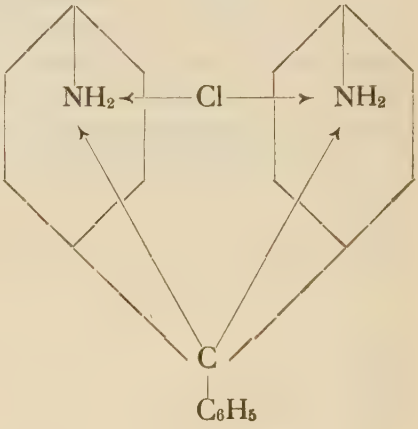

Döbners Violett

Da nun die Salzbildung in dem einen Falle am benzoiden, im anderen am chinoiden Kern stattfindet, kann die Konstitution nur dann einheitlich sein, wenn eine Art Verschmelzung dieser beiden Kerne vorliegt. Man kann sich diesen Zustand auf verschiedene Weise veranschaulichen; das Wesentliche ist, dafs das Chlor-, bezw. das Natriumatom zwischen den beiden Ringen oscilliert. Einmal kann man annehmen, dafs dabei die Phenylgruppen abwechselnd chinoid und benzoid werden, das andere Mal, dafs die vierte Valenz

des Zentralkohlenstoffatoms ihre Richtung abwechselnd zwischen den beiden Stickstoff- bezw. Sauerstoffatomen ändert, wodurch das Bild der Formulierung von E. und O. Fischer entsteht. v. Baeyer gibt dem Bedenken Ausdruck, dafs ein so komplizierter Vorgang wie die Umformung eines Anilinrestes in eine chinoide Gruppe sich in dieser äufserst schnellen Wiederholung vollziehen könne, und weist auf die Möglichkeit hin, durch Rückkehr zur alten Graebeschen Chinonformel diesen Zustand zu erklären. Nachstehende Formeln sollen diese Auffassung versinnbildlichen:



Benzaurinnatrium



Döbners Violett

Allerdings sollte man meinen, dafs dieser Zustand der C⟶O- bezw. C⟶N-Bindungen leichter in den m- und am leichtesten in den o-Derivaten eintreten könne, was dem Erfahrungssatze widerspricht, dafs nur zwei oder drei paraständige Substituenten einen wirklichen Farbstoff hervorbringen können. Allein unsere chemischen Formeln sind noch weit davon entfernt, den Molekularbau der Wirklichkeit entsprechend darzustellen. Dies bestätigt auch eine Bemerkung von Schütze in der Abhandlung „Über den Zussammenhang zwischen Farbe und Konstitution der Verbindungen". Es heifst daselbst[1]): „Die durch die Strukturformeln gegebenen Entfernungen der Atome von einander entsprechen im allgemeinen ihren wirklichen Abständen; bisweilen scheinen jedoch in den Biderivaten des Benzols die Substituenten in p-Stellung einander näher zu sein als die in m-Stellung."

1) Zschr. phys. Chem. 9, 136 (1892).

Schliefslich kann man die eigenartige Beziehung zwischen zwei Substituenten in p-Stellung durch die Annahme erklären, dafs bei unveränderlicher Lage der Valenzrichtungen des Zentralkohlenstoffatoms die Benzolringe eine drehende Bewegung um die Richtung der Methankohlenstoffbindungen als Achse ausführen. In diesem Falle würden die p-Substituenten zweier Benzolkerne stets die gleiche Lage im Molekül behalten, während die Stellung der o- und m-Substituenten zueinander und zum Mittelpunkt des Moleküls einem fortwährenden Wechsel unterworfen wäre.

Die Übereinstimmung der Absorptionsspektra der oben angeführten Körper läfst sich durch folgende Überlegung erklären. Die Gruppen

$$C_6N_5—C\begin{matrix}C_6H_4—O\\C_6H_4—O\end{matrix} \quad \text{und} \quad C_6H_5—C\begin{matrix}C_6H_4—NH_2\\C_6H_4—NH_2\end{matrix}$$

haben vollkommen identischen Bau und gleiches Molekulargewicht: es folgt daraus, dafs sie auch dieselben Schwingungszahlen haben und somit gleiche Absorption hervorrufen müssen. Da nun die intramolekularen Atomschwingungen von den Hauptschwingungen der Moleküle abhängig sind[1]), so ist es nicht auffallend, wenn das Natriumatom und das Chloratom synchrone oder nahezu synchrone Schwingungen ausführen und eine gleiche selective Absorption bedingen.

Für das Aurinnatrium und das Parafuchsin modifiziert sich das Bild in der Weise, dafs die Atomschwingungen zwischen den drei Phenylgruppen vor sich gehen.

Nach diesen allgemeinen, theoretischen Betrachtungen soll nunmehr die

**Konstitution der Salze der methylierten Aminotriphenylcarbinole**

erörtert werden. Wie die später angeführte Tabelle zeigt, kann man bei der Einwirkung von Säuren auf die Carbinole drei verschiedene Gruppen von Salzen unterscheiden: 1. farblose, 2. schwach gefärbte, 3. stark gefärbte.

---

1) Kayser, Handbuch der Spectroscopie Bd. III S. 170 u. 174.

Es unterliegt keinem Zweifel, dafs die farblosen Salze dem Typus der Ammoniumsalze angehören von der Formel:

$$(R_2 . N—C_6H_4)_2 : C\begin{cases} C_6H_4—N\overset{R_2}{HCl} \\ OH \end{cases};$$

sie können ein-, zwei- und dreisäurig sein.

Die schwach gefärbten Salze (gelb bis rot) stellen chinoide Systeme oder Mischungen von diesen mit Ammoniumsalzen dar, je nachdem ihre Färbung eine tiefere oder schwächere ist. Da in dieser Gruppe durch Erhitzen oder längeres Stehen der Lösungen die Farbe im allgemeinen vertieft wird, mufs man annehmen, dafs hierbei eine teilweise Umwandlung der Ammonium- in Imoniumsalze vor sich geht, nach der Gleichung:

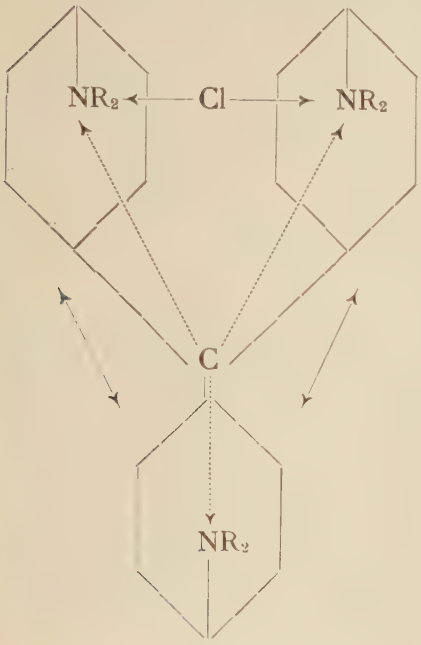
$$(R_2N—C_6H_4)_2 : C\begin{cases} C_6H_4—N\overset{R_2}{HCl} \\ OH \end{cases}$$

$$= (R_2N—C_6H_4)_2 : C=C_6H_4=N\overset{R_2}{Cl} + H_2O.$$

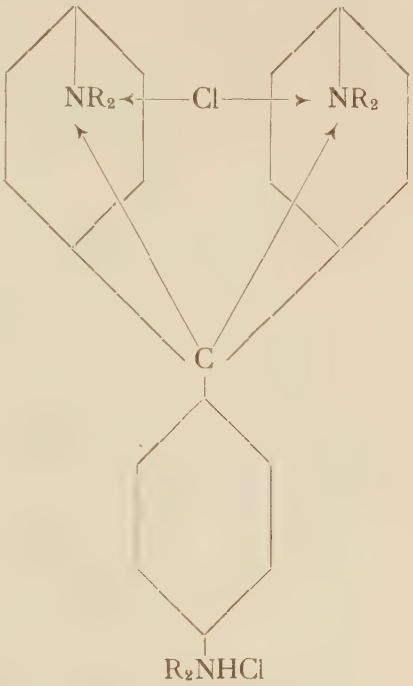
Einige Salze scheinen bezüglich dieses Mischungsverhältnisses einen stabilen Gleichgewichtszustand zu besitzen, so wird z. B. die durch Erhitzen intensiv gelb gefärbte Lösung des salzsauren op-Carbinols nach längerem Stehen wieder heller und hat dann genau dieselbe Farbe, welche die ursprünglich farblose Lösung des Carbinols in kalter, verdünnter Salzsäure mit der Zeit annimmt. Dafs hierbei keine weitergehende Veränderung des Carbinols Platz greift, beweist das Verhalten der aus der gelben Lösung mit Alkalien gefällten Base gegen Salzsäure, welches mit demjenigen des ursprünglichen Körpers identisch ist.

In den tief gefärbten Salzen (grün, blau, violett) ist jener Zustand des oscillierenden Atoms vorhanden, welcher eine selective Absorption von Strahlen gröfserer Wellenlänge hervorruft. Natürlich ist derselbe nur bei freien Dimethylaminogruppen denkbar. Lagert der Stickstoff die Elemente der Säure an, so mufs der Zustand aufhören, was sich äufserlich durch Zurückgehen der Farbe bei den mehrsäurigen Salzen zu erkennen gibt. Andererseits tritt die Atomschwingung wieder ein, sobald die Dimethylaminogruppen durch Hydrolyse frei werden. Die verschiedenen Phasen lassen sich am besten beim Kristallviolett verfolgen. Im violetten, einsäurigen Salz schwingt das Chloratom zwischen drei, im grünen, zweisäurigen

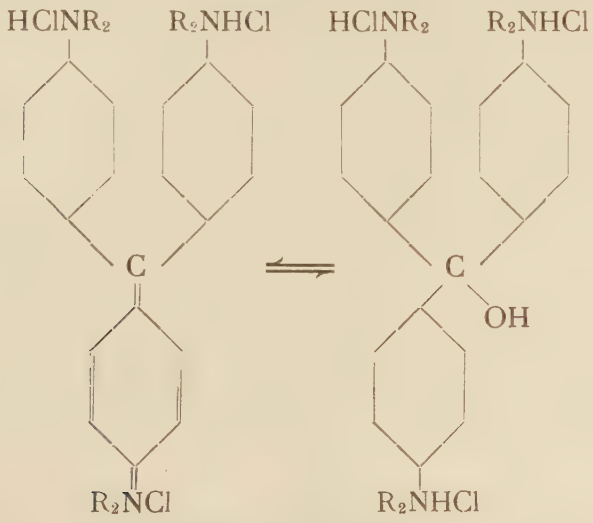
zwischen zwei Gruppen. Das gelbe, dreisäurige Salz besitzt die Struktur eines Ammonium- bezw. Imoniumchlorids.




Violettes, einsäuriges Salz




Grünes, zweisäuriges Salz




Gelbes, dreisäuriges Salz

**Abhängigkeit der Farbe von der Stellung der Substituenten.**

| Carbinol | verdünnte Salzsäure | | konzentrierte Salzsäure | | Eisessig-Schwefelsäure | | konzentr. Schwefelsäure |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | kalt | warm | kalt | warm | kalt | warm | |
| p . . . . | gelb | orange | orange | orange | orange | rotorange | rotorange |
| op . . . | farblos | gelb | gelb | orange | gelb | rotorange | orangerot |
| mp . . . | orange | orangerot | orangerot | orangerot | orange | orangerot | orangerot |
| om . . . | farblos | farblos | farblos | farblos | farblos | unbest. Mischfrb. | orange |
| oop . . . | farblos | fast farbl. | fast farbl. | schwach gelb | fast farbl. | fast farbl. | fast farbl. |
| oom . . | farblos | farblos | farblos | farblos | farblos | farblos | fast farbl. |
| omm . . | farblos | farblos | farblos | fast farbl. | farblos | fast farbl. | gelb |
| omp . . | farblos | gelb | fast farbl. | gelb | farblos | orange | orangerot |
| mpp . . | farblos | dunkelgrün | orange | rotorange | orange | rotorange | orange |

Die aus vorstehender Tabelle sich ergebenden Regeln bestätigen im wesentlichen die Gesetzmäfsigkeit, welche schon verschiedene Forscher für die farberzeugende oder die Basizität des Methankohlenstoffs beeinflussende Wirkung anderer auxochromer Gruppen gefunden haben. Sie lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

1. Zur Farbbildung ist die Anwesenheit mindestens einer p-Gruppe erforderlich; eine zweite p-Gruppe bewirkt Grünfärbung, eine dritte Violettfärbung.

2. Die m-Gruppe ist an sich indifferent, veranlafst aber in Verbindung mit einer p-Gruppe eine Vertiefung der Farbe.

3. Die o-Gruppe wirkt antiauxochrom.

Es mufs bemerkt werden, dafs sich nicht ohne weiteres die di- und tri-substituierten Carbinole mit einander vergleichen lassen. Der Einflufs der Substituenten ist kein additiver, sondern es spielen hier wahrscheinlich noch andere Beziehungen eine Rolle.

Der erste Satz bedarf keiner weiteren Begründung; dafs hierbei nur freie Dimethylaminogruppen in Betracht kommen, ist schon bei Erörterung der Konstitution der Salze gesagt worden.

Der indifferente Charakter der m-Gruppe ergibt sich aus der Farblosigkeit der Salze der Metareihe.

Vergleicht man dagegen das mp- mit dem p-Carbinol, so besitzt ersteres entschieden eine stärkere Tendenz zur Farbbildung als letzteres. Auch das omp-Derivat wirkt farberzeugend, allerdings nicht in dem Grade wie das op-Carbinol, was wohl auf die erwähnte Unregelmäfsigkeit zwischen di- und trisubstituierten Verbindungen zurückzuführen ist.

Der antiauxochrome Einfluſs der o-Gruppe ist aus einem Vergleich des op- mit dem p- und mp-, sowie des oop- mit dem op- und omp-Carbinol sofort ersichtlich. Er erklärt sich dadurch, daſs die Basizität des Zentralkohlenstoffes vermindert und somit die Hydroxylgruppe weniger labil wird oder, was auf dasselbe hinauskommt, daſs die Nachbarschaft der methylierten Aminogruppe auf den Sauerstoff befestigend wirkt und dadurch die Wasserabspaltung erschwert. Bei mehreren o-Gruppen tritt eine Chinonisierung überhaupt nicht mehr ein. Hiermit stimmt das Verhalten der Carbinole gegen Reduktionsmittel vollkommen überein. Es hat sich nämlich gezeigt, daſs die Verbindungen ohne o-Gruppe sehr leicht reduzierbar sind, während aus dem op- und omp-Derivat erst nach längerem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Zinkstaub Produkte erhalten wurden, die mit Schwefelsäure keine Färbung mehr geben. Leider gelang es nicht, diese Methane kristallisiert zu isolieren. Die oop-, oom-, omm- und om-Carbinole wurden selbst nach tagelanger Einwirkung der Reduktionsmittel unverändert zurückgewonnen.

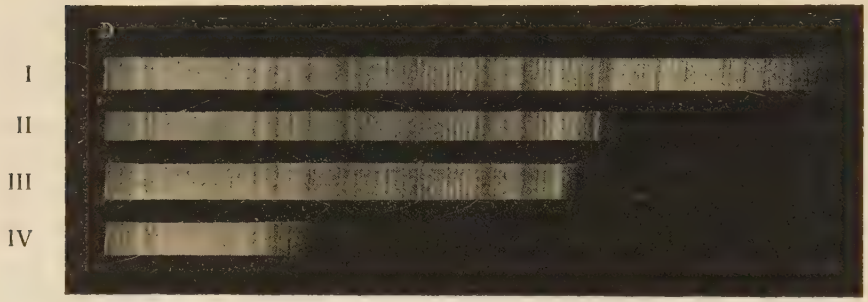
Bekanntlich ist schon von vielen Forschern das Absorptionsvermögen farbloser aromatischer Verbindungen für das ultraviolette Licht untersucht worden. Um ein möglichst vollständiges Bild der optischen Eigenschaften der Carbinole zu erhalten, prüfte ich ihr Verhalten auch in dieser Richtung. Ich war allerdings nicht in der Lage, die Untersuchung nach der streng wissenschaftlichen Methode der Molekularschwingungskurven von Hartley[1]) auszuführen, sondern begnügte mich damit, die Absorptionsspektren einprozentiger Lösungen in absolutem Alkohol von bestimmter Schichtdicke mittels eines Steinheilschen Spektrographs zu photographieren. Als Lichtquelle dienten die elektrischen Entladungen, welche durch einen kräftigen Funkeninduktor zwischen Eisenspitzen hervorgerufen wur-

---

1) Kayser, Handb. d. Spectroscopie Bd. III S. 55 u. 171.

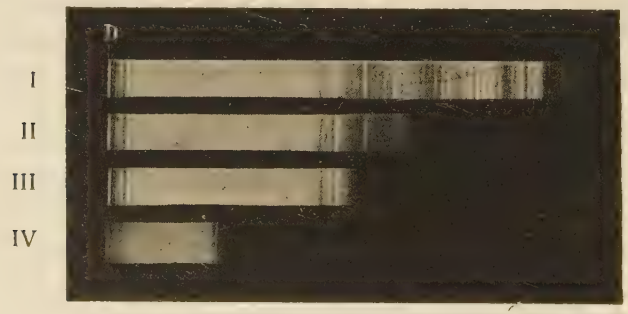
den. Die Versuchsbedingungen waren so gewählt, daſs nicht Absorptionsbanden entstanden, sondern eine kontinuierliche Absorption vom ultravioletten Teile ausgehend. Hierdurch erschienen die Spektren nach der ultravioletten Seite hin scharf begrenzt, so daſs ihre Länge als Maſsstab für die Stärke des Chromogens dienen konnte.

Ein Vergleich des Benzols, Triphenylcarbinols und Benzophenons zeigt, daſs sowohl die Häufung der Benzolkerne im Triphenylcarbinol als auch ganz besonders die chromophore Gruppe C=O eine Abnahme der Schwingungszahl bewirkt.




I Alkohol. II 1 % Benzol. III 1 % Triphenylcarbinol. IV 1 % Benzophenon.

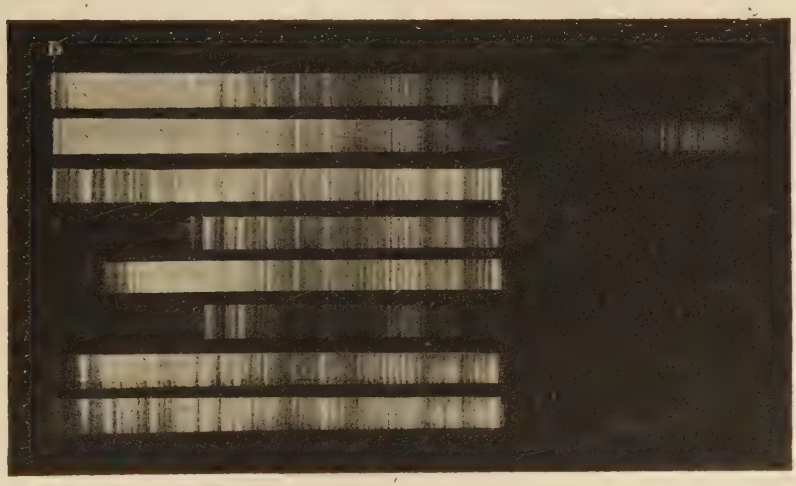
Der Einfluſs der Dimethylaminogruppen läſst sich aus nachstehenden Spektrogrammen erkennen.




Man kann vier verschiedene Gruppen von Spektren unterscheiden, innerhalb deren nur minimale Unterschiede auftreten.

| Gruppe | Carbinole | Länge d. Spektrums von der D-Linie gemessen |
|---|---|---|
| I | Triphenylcarbinol und mono-o | ca. 6 cm |
| II | Di-o und Tri-o | ca. 4 cm |
| III | m, mm, p, pp, op, omm, oop, oom, mp, omp | ca. 3,2 cm |
| IV | tri-p | ca. 1,5 cm |

Die o-Gruppen beeinflussen also die Molekularschwingungszahl des Triphenylcarbinols am wenigsten, während die drei symmetrisch stehenden p-Gruppen ein bedeutendes Abnehmen der Schwingungszahl bewirken. Die schwach gefärbten und farblosen Salze sind diactinischer als die freien Carbinole und absorbieren annähernd die gleichen Strahlengattungen kurzer Wellenlängen wie das Triphenylcarbinol.

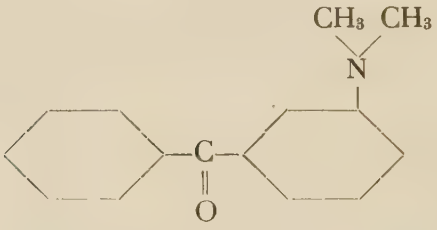



I Triphenylcarbinol. II HCl ppp sehr verdünnt. III HCl o p kalt. IV HCl o p erwärmt. V HCl p. VI HCl m p. VII HCl o m. VIII HCl o m p.

# Experimenteller Teil.

## I. Gruppe. Methylierte Aminobenzophenone und Derivate.

### m-Dimethylaminobenzophenon.



Das m-Aminobenzophenon wurde auf dem von Koenigs[1]) beschriebenen Wege aus m-Nitrobenzoylchlorid und Benzol mit Aluminiumchlorid und durch Reduktion des gebildeten m-Nitrobenzophenons in einer Ausbeute von 88% der Theorie erhalten. Zur Methylierung wählte ich die Ullmannsche Methode[2]) und richtete mich dabei nach der von v. Baeyer ausgeführten Methylierung des di-m-Aminobenzophenons.

26 g Aminoketon wurden mit 17 g Dimethylsulfat und 65 g Wasser in einer Flasche mit Glasstopfen kurz geschüttelt. Die sich allmählich zu einer braunen Flüssigkeit lösende Masse schied beim vorsichtigen Neutralisieren mit Natronlauge einen hellgelben Niederschlag aus, der bald zu einem braunen Öl zusammenschmolz. Nach Zusatz der gleichen Menge Dimethylsulfat wurde, sobald eine homo-

1) Ber. 18, 2401 (1885).
2) Ann. d. Chem. 327, 104 (1903).

gene Lösung entstanden war, wieder neutralisiert, dann zum dritten Male 17 g und nach einiger Zeit noch 9 g Dimethylsulfat zugegeben und die Mischung über Nacht stehen gelassen. Durch Neutralisation der schwach karminroten, klaren Lösung schied sich das noch nicht vollständig methylierte Keton als Öl ab. Dasselbe konnte abgehoben und durch weiteres Behandeln mit Dimethylsulfat erschöpfend methyliert werden. Die vereinigten hellgelben, schwach alkalischen Lösungen des quartären Ammoniumsalzes wurden filtriert und heifs mit einer Lösung von 28 g Jodkalium in 28 g Wasser versetzt. Nach längerem Stehen kristallisierte das Jodmethylat in feinen, zu Bündeln vereinigten Nadeln aus. Dasselbe wurde abgesaugt und so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis sich im Filtrat weder Schwefelsäure noch Methylschwefelsäure nachweisen liefs. Nach einmaligem Umkristallisieren aus heifsem Weingeist ist das Salz vollkommen farblos. Es zersetzt sich bei 172,5° unter Abspaltung von Jodmethyl. In heifsem Wasser und heifsem Weingeist ist es ziemlich leicht löslich (ca. 1:10), in kaltem Weingeist schwer, in kaltem Wasser noch schwerer und in Äther unlöslich. Die Ausbeute betrug 90% der Theorie.

Analyse: 0,2060 g Sbst. gaben 0,1313 g AgJ,
0,2022 g Sbst. gaben 0,1292 g AgJ.

Ber. für $C_{16}H_{18}NOJ$: J 34,60%.
Gefunden: J 34,45%,
J 34,53%.

Um das freie Keton zu erhalten erhitzt man das gut getrocknete Jodmethylat im Fraktionierkolben auf dem Ölbade unter vermindertem Druck. Bei ca. 205° Ölbadtemperatur beginnt der Kolbeninhalt unter lebhaftem Aufschäumen zu schmelzen und bildet nach kurzer Zeit eine klare, gelbe Flüssigkeit. Sobald dieselbe kein Jodmethyl mehr entwickelt, läfst man erkalten. Der bald kristallinisch erstarrende Destillationsrückstand wird in Äther gelöst, von etwa unverändert gebliebenem Jodid abfiltriert und nach dem Einengen der Lösung zur Kristallisation aufgestellt. Das Keton schiefst in grofsen, rechtwinkeligen Tafeln an, welche zum Teil die Gröfse von 1 cm erreichen. Durch Umkristallisieren aus heifsem Weingeist und Waschen mit kaltem Weingeist erhält man das m-Dimethylaminobenzophenon in schwach gelben Kristallen vom Smp. 47°. Es ist in der gleichen Gewichtsmenge heifsen Alkohols löslich. In kaltem Alkohol und

Äther löst es sich weniger leicht. Die Ausbeute beträgt 85,5% der Theorie.

Analyse: 0,1786 g Sbst. gaben 0,5259 g $CO_2$ und 0,1084 g $H_2O$,
0,1993 g Sbst. gaben 12,3 ccm N (20,2° und 704 mm).

Ber. für $C_{15}H_{15}NO$: C 80,00 H 6,67 N 6,22%.
Gefunden: C 80,30 H 6,74 N 6,52%.

Das Keton bildet mit Brom- und Chlorwasserstoffsäure gut kristallisierende, farblose Salze, die durch Wasser hydrolysiert werden.

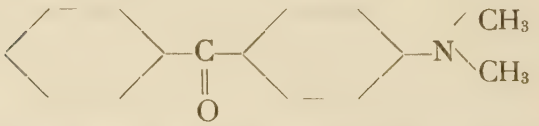
**m-Dimethylaminobenzhydrol.**

4 g Keton wurden in einer dickwandigen, mit Glasstopfen versehenen Flasche in 60 g Weingeist gelöst und nach Zusatz von 20 g Wasser und 60 g Natriumamalgam eine Stunde lang mit der Maschine geschüttelt. Schon nach 15 Minuten trat Entfärbung ein und es schied sich ein Teil des Reduktionsproduktes kristallinisch aus. Beim Eingiefsen der Lösung in 200 ccm Wasser fiel alles Hydrol als voluminöse Kristallmasse aus. Es wurde noch einige Zeit in der Kälte stehen gelassen, dann abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus heifsem Weingeist bildet der Körper feine, farblose Nadeln vom Smp. 102°, welche beim Reiben stark elektrisch werden. Die Löslichkeit in heifsem Alkohol ist etwa 1:4. Mit Säuren gibt das Hydrol farblose Salze, nur in konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit orangeroter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser wieder verschwindet.

Analyse: 0,1331 g Sbst. gaben 0,3881 g $CO_2$ und 0,0905 g $H_2O$,
0,1972 g Sbst. gaben 11,8 ccm N (21,2° und 708,4 mm).

Ber. für $C_{15}H_{17}NO$: C 79,29 H 7,49 N 6,17%.
Gefunden: C 79,52 H 7,56 N 6,34%.

**p-Dimethylaminobenzophenon.**

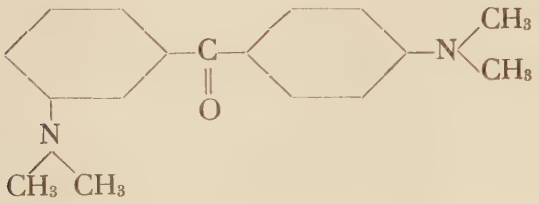


Dieser Körper ist schon wiederholt dargestellt worden. U. a. erhielt ihn Döbner[1]) durch Methylierung des p-Aminobenzo-

1) Ann. d. Chem. 210, 269 (1881).

phenons mit Jodmethyl, während die Höchster Farbwerke sich ein Verfahren[1]) patentieren liefsen, nach welchem Benzanilid mit Chlorphosphor oder Phosphoroxychlorid chloriert und gleichzeitig mit Dimethylanilin kondensiert wird; durch Einwirkung von Mineralsäure zerfällt der gebildete Farbstoff in Anilin und Dimethylaminobenzophenon. Da mir das p-Aminobenzophenon zur Verfügung stand, versuchte ich die Methylierung mit Dimethylsulfat auszuführen, indem ich ebenso, wie beim m-Dimethylaminobenzophenon angegeben verfuhr und erhielt eine gute Ausbeute. Es ist dabei zu bemerken, dafs sich nach dem dritten Zusatz von Dimethylsulfat bei der Neutralisation mit Natronlauge ein grofser Teil des methylierten Ketons kristallinisch ausschied, welches abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde. Aus dem Filtrat kristallisierte auf Zusatz von Jodkaliumlösung das Jodmethylat aus und besafs nach dem Umkristallisieren aus Wasser den Smp. 191,5° (Döbner 181°). Das Jodid spaltete beim Erhitzen im Vacuum Jodmethyl ab, und das nach dem Erkalten kristallinisch erstarrende Keton wurde durch Umkristallisieren aus heifsem Weingeist gereinigt. Die Ausbeute des auf diesem Wege dargestellten p-Dimethylaminobenzophenons, welches den Smp. 90—91° hatte (Döbner 90°), betrug 90% der Theorie.

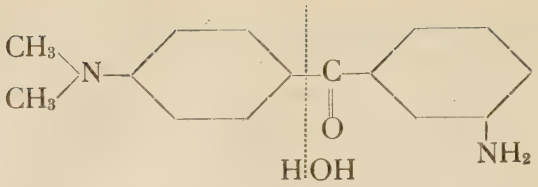
**Tetramethyl-di-m,p-Aminobenzophenon.**




Der kürzeste Weg zu diesem Körper schien über das p-Dimethylamino-m-Nitrobenzophenon zu führen. Ich erhielt dasselbe aus m-Nitrobenzoylchlorid und Dimethylanilin in Schwefelkohlenstofflösung nach der Friedel- und Craftsschen Synthese. Bei der Reduktion der Nitrogruppe mit Zinnchlorür und Salzsäure in der Wärme trat jedoch eine Spaltung in Dimethylanilin und m-Aminobenzoesäure ein.

---

1) Friedländer I, 46, D.R.P. 4175.




Da das mp-Diaminoketon bekannt war, unterliefs ich eine Wiederholung des Reduktionsversuches in der Kälte und suchte durch Methylierung der Aminogruppen zum Ziele zu gelangen. Ich befolgte bei der Darstellung des mp-Diaminobenzophenons das Verfahren von Gattermann[1]) mit folgenden Abänderungen:

Aus der sauren Reduktionsflüssigkeit des Dinitroketons wurde das Zinn nicht mit Schwefelwasserstoff gefällt, sondern die Lösung wurde nach dem Einengen mit einem grofsen Überschufs von Natronlauge versetzt, so dafs der gröfste Teil des Zinns in Lösung ging. Dann wurde das ausgeschiedene Keton abgesaugt, mit Wasser gewaschen, in verdünnter Salzsäure gelöst und so lange mit Schwefelwasserstoff behandelt, bis alles Zinn gefällt war. Diese Behandlung ist vorzuziehen, da die Fällung grofser Mengen von Zinn mit Schwefelwasserstoff schwierig ist und das Schwefelzinn sehr oft ausgewaschen werden mufs, um alles Chlorhydrat des Ketons abzugeben. Die Methylierung des Diaminobenzophenons mit Dimethylsulfat verlief nicht so glatt wie diejenige des m- und des p-Aminobenzophenons. Da das Jodmethylat in Wasser sehr leicht löslich und leicht zersetzlich ist, mufste ein Weg gefunden werden, diese Verbindung von den schwefelsauren und methylschwefelsauren Salzen und Jodkalium zu trennen. Das Verfahren war folgendes:

10 g Diaminobenzophenon wurden mit 25 g Wasser, 10 g Natriumbicarbonat und 15 g Dimethylsulfat vermengt. Alsbald machte sich die beginnende Reaktion durch Entwicklung von Kohlendioxyd und Ausscheidung eines braunen Öls bemerkbar. Nach beendeter Reaktion wurden noch zweimal je 10 g Natriumbicarbonat und 15 g Dimethylsulfat und schliefslich 10 g Dimethylsulfat in zwei bis drei Portionen zugesetzt. Durch Schütteln und gelindes Erwärmen entstand eine klare, schwach gelb gefärbte Lösung, die mit 32 g Jodkaliumlösung (1 : 1) versetzt und in ca. 100 g Natronlauge von höchster Konzentration gegossen wurde. Das zunächst amorph und schmierig

1) Gattermann und Rüdt, Ber. 27, 2293 (1894).

ausfallende quartäre Jodid ging allmählich in kristallinische Form über. Nach 24 Stunden wurde die Flüssigkeit, welche einen schwachen Geruch nach Trimethylamin besafs, von der Kristallmasse abgesaugt und letztere auf Ton gedrückt. Die Trennung von dem anhaftenden Alkali führte ich in der Weise aus, dafs ich über die noch feuchte Substanz einige Stunden lang Kohlendioxyd leitete, sie dann 24 Stunden in einem mit Kohlendioxyd gefüllten Exsiccator stehen liefs und die trockene Kristallmasse mit siedendem Alkohol extrahierte, aus welchem nach dem Erkalten das Jodmethylat des Ketons in schwach gelblichen Warzen auskristallisierte. Wie aus den Analysen hervorging, war der Körper nicht einheitlich, sondern schien auch nach dem Umkristallisieren ein Gemenge von mono- und di-Jodmethylat von wechselnder Zusammensetzung zu sein. Die Analysen verschiedener Proben gaben folgendes Resultat:

0,2118 g Sbst. gaben 0,1493 g AgJ,
0,2217 g Sbst. gaben 0,1648 g AgJ,
0,1980 g Sbst. gaben 0,1448 g AgJ.

Ber. für $C_{18}H_{23}N_2OJ$: J 30,98%.
Ber. für $C_{19}H_{26}N_2OJ_2$: J 46,01%.
Gefunden: J 38,09%,
J 40,17%,
J 39,52%.

Die stäbchenförmigen, fast farblosen Kristalle lösen sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol und sind in Aceton, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Äther so gut wie unlöslich. Beim Erwärmen der trockenen, sehr hygroskopischen Substanz auf 80—90° beginnt bereits die Zersetzung; zwischen 100 und 140° tritt lebhafte Abspaltung von Jodmethyl ein. Anorganische Beimengungen verzögern oder verhindern die Zersetzung in dieser Richtung und bewirken zum Teil die Abspaltung von Stickstoff in Form von Trimethylamin. Auch beim Erhitzen der wäfsrigen oder alkoholischen Lösungen tritt leicht ein derartiger Zerfall ein. Um einen gut charakterisierbaren Körper zu erhalten, stelle ich das

**Platindoppelsalz des Chlormethylats**

dar. Zu diesem Zwecke schüttelte ich eine wäfsrige Lösung des Jodids mit frisch gefälltem Chlorsilber im Überschufs bis der aus

einer Probe des Filtrats mit Silbernitrat gefällte Niederschlag sich vollständig in Ammoniak löste. Dann wurde das Halogensilber abfiltriert, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und mit einigen Tropfen Platinchloridlösung versetzt. Der chamoisfarbige Niederschlag, aus feinen Nadeln und kleinen Tafeln bestehend, wurde abfiltriert und nun aus dem Filtrat mit überschüssigem Platinchlorid das Chlorplatinat des quartären Salzes gefällt, welches nur Kristalle der zweiten Art bildete. Da es sich wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht umkristallisieren liefs, wurde es zur Analyse mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen und über Natronkalk und Schwefelsäure im Vacuum getrocknet. Das Salz ist sehr hygroskopisch und erlangte erst nach sieben Tagen Gewichtskonstanz. Nach der Analyse besitzt es die Zusammensetzung:

$$O:C:[C_6H_4N(CH_3)_3]_2:PtCl_6.$$

Analyse: 0,2016 g Sbst. gaben 0,0562 g Pt.

Ber. für $C_{19}H_{26}N_2OPtCl_6$: Pt 27,62%.
Gefunden: Pt 27,88%.

Durch Erhitzen des Jodmethylats erhält man, wie schon erwähnt, unter Abspaltung von Jodmethyl das freie Keton. Da sich dieses lange Zeit hindurch allen Versuchen, es zur Kristallisation zu bringen, widersetzte, stellte ich das

**Platindoppelsalz des Tetramethyl-m-p-Diaminobenzophenons**

dar. Es fällt aus der salzsauren Lösung des Ketons auf Zusatz von Platinchloridlösung als gelber Niederschlag aus und läfst sich aus verdünnter, heifser Salzsäure umkristallisieren. Es bildet dunkel goldgelbe Tafeln, welche sich im Schmelzpunktröhrchen bei 100° dunkel zu färben beginnen und bei 200° zersetzen. Das Salz ist hygroskopisch und mufste zur Analyse mehrere Tage hindurch über Natronkalk und Schwefelsäure getrocknet werden.

Analyse: 0,2206 g Sbst. gaben 0,0617 g Pt,
0,2064 g Sbst. gaben 0,0575 g Pt.

Ber. für $C_{17}H_{20}N_2OH_2PtCl_6 + H_2O$: Pt 28,02%.
Gefunden: Pt 27,97%,
Pt 27,86%.

Die Versuche, das Kristallwasser zu vertreiben, hatten stets eine Zersetzung des Körpers zur Folge.

Da bei dem angegebenen Verfahren die Ausbeute an freiem Keton nur etwa 42% der Theorie betrug, sah ich mich nach einer anderen Darstellungsweise um. Nach vielen vergeblichen Versuchen gelang es mir, die Ausbeute wesentlich zu verbessern, indem ich die von Pinnow und Wegner[1]) beschriebene Methode zur Methylierung des m-Phenylendiamins auf das Diaminobenzophenon übertrug. Ich stellte zunächst das di-Bromhydrat dar durch Lösen des Ketons in einem geringen Überschufs verdünnter Bromwasserstoffsäure, Eindampfen zur Trockene und Trocknen im Vacuum über Kali und Schwefelsäure. Von diesem Präparat wurden 12 g mit 9 ccm Methylalkohol sechs Stunden im Rohr auf 140—145° erhitzt und nach Zusatz von 3,6 ccm Bromwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,49) und 4,5 ccm Methylalkohol nochmals acht Stunden auf der gleichen Temperatur erhalten. Schliefslich wurde die braune, dickflüssige Masse noch fünf Stunden bei 180° mit 9,6 ccm konzentriertem Ammoniak (spez. Gew. 0,91) behandelt. Nach dem ersten und zweiten Öffnen des Rohres entwich Brommethyl unter starkem Druck. Zuletzt bildete der Röhreninhalt zwei Schichten: Die gelbe, wäfsrige Lösung enthielt Bromammon und die Methylierungsprodukte des Ammoniaks, die zähe, dunkelbraune Masse bestand aus fast reinem methylierten Keton. Das Rohr wurde mit warmem Benzol ausgespült und das Reaktionsgemisch durch Behandlung mit Wasserdampf vom freien Ammoniak und von den Aminobasen befreit. Der mit Äther aufgenommene Destillationsrückstand bildet eine braune, schwach grün fluoreszierende Lösung, aus welcher nach dem Trocknen und Abdestillieren der gröfsten Menge des Äthers das Keton in grofsen Rosetten auskristallisiert. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 94% der Theorie. Zur Reinigung führt man das Keton am besten in sein Chlorhydrat über, indem man es mit überschüssiger Salzsäure zur Trockne eindampft, über Kali und Schwefelsäure trocknet und aus siedendem, absolutem Alkohol umkristallisiert. Die wäfsrige, angesäuerte Lösung des Chlorhydrats wird mit Ammoniak gefällt und ausgeäthert. Aus dem Ätherauszug scheidet sich nach dem Trocknen mit Kali und Einengen das Keton in grofsen, schwach bräunlichgelben Kristallen vom Smp. 77—78,5° ab. In einem Falle erhielt ich es

1) Ber. 30, 3111 (1897).

auch in kleinen farblosen Täfelchen von hohem Diamantglanz, welche den gleichen Schmelzpunkt hatten.

Analyse: 0,1631 g Sbst. gaben 0,4576 g $CO_2$ und 0,1086 g $H_2O$,
0,1793 g Sbst. gaben 0,5030 g $CO_2$ und 0,1210 g $H_2O$,
0,1834 g Sbst. gaben 17,6 ccm N (15,5° u. 717,8 mm).

Ber. für $C_{17}H_{20}N_2O$: C 76,12 H 7,46 N 10,45%.
Gefunden: C 76,52 H 7,40 N 10,58%,
C 76,51 H 7,50% —

Das Tetramethyldi-mp-Aminobenzophenon löst sich leicht in Benzol und Alkohol, schwerer in Äther, nur frisch gefällt wird es von Äther leicht aufgenommen und kristallisiert bald wieder aus. Es unterscheidet sich vom Michlerschen Keton durch das Fehlen einer Farbreaktion. Versetzt man nämlich eine alkoholische Lösung des letzteren mit ätherischer Salzsäure, so entsteht beim Erwärmen eine rote Lösung, die beim Erkalten gelb wird. Das mp-Keton gibt unter diesen Umständen nur eine schwach gelbe Färbung. Zur Vertiefung der Farbe ist also die Anwesenheit einer zweiten p-ständigen Dimethylaminogruppe erforderlich. Es sei noch bemerkt, dafs ich bei dem Methylierungsversuch nach Bertram[1]), welcher das oo-Michlersche Keton durch Erhitzen des bromwasserstoffsauren Diaminoketons mit Methylalkohol darstellte, die quartäre Verbindung erhielt, die erst durch die eben angegebene Behandlung mit Ammoniak in das freie Keton übergeführt wurde.

Das Chlorhydrat kristallisiert in farblosen Nadeln; es ist in Alkohol ziemlich leicht, in verdünnter Salzsäure sehr leicht löslich, durch Wasser wird es hydrolysiert. Es schmilzt bei 278—280° unter Zersetzung.

**Tetramethyl-di-m p-aminobenzhydrol.**

Die Reduktion des Ketons wurde in derselben Weise wie bei dem m-Dimethylaminobenzophenon ausgeführt. Aus heifsem Weingeist umkristallisiert, bildet es farblose, feine Nadeln vom Smp. 100—101°. In Äther und Alkohol ist es ziemlich leicht löslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe, die auf Zusatz von Wasser verschwindet. Mit kaltem Eisessig bleibt es farblos, wird aber beim Erwärmen erst schwach blau, dann gelbgrün und behält

1) J. pr. Chem. 1902 (65) S. 341.

diese Farbe sowohl beim Erkalten als auch beim Verdünnen mit Wasser bei. In anderen Mineralsäuren löst es sich farblos.

Analyse: 0,1477 g Sbst. gaben 0,4105 g $CO_2$ und 0,1089 g $H_2O$,
0,1659 g Sbst. gaben 16,5 ccm N (22,0° u. 718,3 mm).

Ber. für $C_{17}H_{22}N_2O$: C 75,56 H 8,15 N 10,37%.
Gefunden: C 75,79 H 8,19 N 10,63%.

## II. Gruppe. Carbinole und Derivate.

Da die zur Darstellung der Carbinole verwendeten Benzoesäureester schon bekannt waren, sei hier nur ein neues Verfahren zur Gewinnung des p-Dimethylaminobenzoesäuremethylesters erwähnt.

Zu einer Lösung von 20 g p-Aminobenzoesäure in verdünnter Natronlauge werden unter Kühlung und zeitweiligem Umschwenken 20 g Dimethylsulfat in kleinen Portionen gegeben. Nach einiger Zeit erstarrt die Flüssigkeit zu einem kristallinischen Brei. Man bringt denselben durch Zusatz von Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion wieder in Lösung, versetzt nochmals mit 20 g Dimethylsulfat unter denselben Cautelen und überläfst das Gemisch während der Nacht sich selbst. Die ausgeschiedene m-Dimethylaminobenzoesäure wird abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und aus heifsem Weingeist umkristallisiert. Man erhält so ca. 70% der Säure. Das Filtrat, welches die quartäre Verbindung enthält, wird nochmals mit Dimethylsulfat behandelt und nach der Methode von Willstätter und Kahn[1]) über das Perjodid und das Betain zum Methylester der Benzoesäure verarbeitet.

Da die Esterificierung der p-Dimethylaminobenzoesäure nach Bischoff[2]) keine befriedigende Ausbeute ergab, so verwendete ich an Stelle der konzentrierten Schwefelsäure Chlorwasserstoff.

11,5 g Säure wurden mit 46 g Methylalkohol gemischt und unter Ausschluſs von Feuchtigkeit mit trockenem Chlorwasserstoff behandelt. Sobald alle Säure in Lösung gegangen ist und beträchtliche Erwärmung eintritt, kühlt man mit Eiswasser. Die mit Chlorwasserstoff vollkommen gesättigte Lösung wird eine Stunde am Rückfluſskühler gekocht und nach dem Erkalten mit Eis und Sodalösung bis zur alkalischen Reaktion versetzt, wodurch der Methylester in farb-

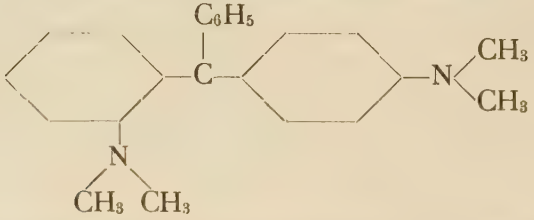
1) Ber. 37, 415 (1904).
2) Ber. 22, 343 (1889).

losen Flocken ausfällt. Aus heifsem Alkohol umkristallisiert, hat er den von Bischoff angegebenen Smp. 102°. Die Ausbeute betrug 93% der Theorie.

Der Versuch, die m-Dimethylaminobenzoesäure in gleicher Weise wie die p-Säure durch Methylierung der Aminosäure mit Dimethylsulfat zu gewinnen, mifslang. Es bildete sich zunächst nur monomethylierte Säure neben quartärem Ammoniumsalz und auch bei fortgesetzter Methylierung schied sich kein dimethyliertes Produkt aus. Dagegen erhielt ich einen kristallisierten Körper, der sich in Natronlauge und Wasser nicht löste, in Alkohol leicht löslich war und bei 80—82° schmolz. Von einer weiteren Untersuchung wurde Abstand genommen. Da auch die Ausbeute an quartärem Ammoniumjodid nicht befriedigte, arbeitete ich nach der Griefsschen Methode[1]), indem ich mit Jodmethyl methylierte, das quartäre Salz mit Silberoxyd in das Betain überführte und dieses durch Erhitzen in den Methylester der m-Dimethylaminobenzoesäure umlagerte.

Das o-Joddimethylanilin stellte ich nach der von v. Baeyer[2]) gegebenen Vorschrift her.

**Tetramethyl-di-op-aminotriphenylcarbinol.**




Bei der Darstellung des Carbinols nach der Grignardschen Synthese richtete ich mich im allgemeinen nach dem von v. Baeyer[3]) beschriebenen Verfahren. Die nachstehende Methode kam auch bei den übrigen Carbinolen mit geringen Modifikationen zur Anwendung.

In einem Soxhletkölbchen, welches mit Thieleschem Vorstofs und Rückflufskühler versehen ist, werden in eine Lösung von 10 g o-Joddimethylanilin in 20 g absolutem Äther 2 g aktiviertes Magnesium in kleinen Portionen eingetragen. Die Reaktion ist anfangs äufserst stürmisch; sobald sie nachläfst, erwärmt man gelinde und

1) Ber. 6, 586 (1873).
2) Ber. 38, 2760 (1905).
3) l. c. 2763 u. ff.

löst schliefslich die das Magnesium umgebende Kristallmasse durch Erwärmen mit Benzol. Die Flüssigkeit gießt man vom ungelösten Metall ab in eine Lösung von 5 g p-Dimethylaminobenzophenon in 20 g trockenem Benzol und spült das Magnesium noch einige Male mit heifsem Benzol aus. Es tritt sofort eine Reaktion unter Wärmeentwicklung ein, die durch einstündiges Kochen am Rückflufskühler zu Ende geführt wird. Nach dem Abdestillieren eines Teils des Lösungsmittels zersetzt man die Magnesiumverbindung mit Wasser, fügt Weinsäure und Ammoniak zur Lösung der Magnesia und der beigemengten basischen Aluminiumsalze hinzu und behandelt mit Wasserdampf. Das Carbinol backt hierbei zu kristallinischen Klumpen zusammen, welche von dem weifsen Schlamm getrennt, zerrieben und nochmals mit Wasserdampf behandelt werden müssen, bis im Destillat kein Dimethylanilin mehr nachzuweisen ist. Die kristallinische Masse wird in verdünnter Salzsäure gelöst, filtriert, mit Benzol gedeckt, mit Ammoniak gefällt und ausgeschüttelt. Aus der gelbbraunen Benzollösung kristallisiert nach dem Trocknen mit Kali und Einengen das Carbinol aus. Durch Waschen mit Äther und Umkristallisieren aus heifsem Weingeist erhält man es in den meisten Fällen rein. Bei den in Alkohol schwer löslichen Carbinolen empfiehlt es sich, das Rohprodukt mit etwas Alkohol zu erwärmen, wodurch die braunen Verunreinigungen schnell in Lösung gehen, und den farblosen Rückstand aus einer Mischung von Benzol und Alkohol umzukristallisieren. Die Ausbeute an op-Carbinol betrug 7,1 g = 92% der Theorie.

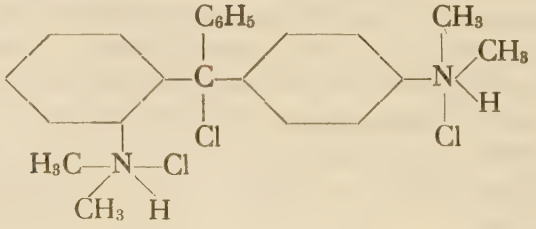
Das Carbinol kristallisiert aus Alkohol in farblosen, flächenreichen Kristallen vom Smp. 169,5–170°. Die Löslichkeit in heifsem Äther ist ca. 1:40, in siedendem Alkohol 1:20. In Benzol ist es leicht, in Ligroin fast unlöslich. Die erst kaum gefärbte, bald gelb bis grün werdende Lösung des Carbinols in kaltem Eisessig wird beim Erhitzen sofort dunkelgrün, dann undurchsichtig braungrün, fast schwarz, beim Kochen schlägt die Farbe plötzlich in Gelb um. Hierbei geht eine Veränderung des Carbinols vor sich, wie aus dem beträchtlich niedrigeren Schmelzpunkte zu ersehen ist. Auch die orangefarbene Lösung in Eisessig-Schwefelsäure wird bei längerem Erhitzen wieder hellgelb.

Analyse: 0,2008 g Sbst. gaben 0,5869 g $CO_2$ und 0,1387 g $H_2O$,
0,2284 g Sbst. gaben 17,4 ccm N (19,3° u. 719,5 mm).
Ber. für $C_{23}H_{26}ON_2$: C 79,77 H 7,51 N 8,09%.
Gefunden: C 79,71 H 7,67 N 8,27%.

**Di-chlorhydrat des Tetramethyl-di-op-aminotriphenylcarbinolchlorids.**

Leitet man in eine Lösung von 1 Teil Carbinol in 40 Teilen wasserfreiem Äther sorgfältig getrockneten Chlorwasserstoff, so fällt sofort ein flockiger, farbloser Niederschlag aus, der allmählich kristallinische Struktur annimmt, während sich die Lösung gelb färbt. Nach dreistündiger Einwirkung von Chlorwasserstoff werden die Kristalle unter Ausschluſs von Feuchtigkeit abgesaugt, mit trockenem Äther gewaschen und über Natronkalk und Kali getrocknet. Die Ausbeute ist nahezu die theoretische.

Das Chlorid bildet schwach gelbliche Nadeln, die sich von 140° an dunkelrot färben und bei 227° zersetzen. Es ist äuſserst hygroskopisch und zerflieſst an feuchter Luft sofort zu einer zähen, bräunlichen Masse. In Wasser löst es sich leicht und fast farblos auf; beim Erwärmen wird die Lösung gelb, ebenso wie diejenige des salzsauren Carbinols. Wie aus der Analyse hervorgeht, ist der Körper des Dichlorhydrat des sauerstofffreien Carbinolchlorids von der Zusammensetzung:



Es hält geringe Mengen freier Salzsäure hartnäckig zurück, gibt aber nach längerer Zeit nicht nur diese, sondern auch einen Teil des gebundenen Chlorwasserstoffs ab. Das Präparat wurde zwischen den Analysen im Vacuum über Kali aufbewahrt.

1. nach sieben Tagen: 0,1401 g Sbst. verbrauchten 10,19 ccm $^1/_{10}$ n-Kalilauge.
2. nach elf Tagen: 0,1644 g Sbst. gaben 0,1673 g AgCl,
   0,2095 g Sbst. gaben 11,5 ccm N (17° u. 719,2 mm).
3. nach fünf Monaten: 0,1942 g Sbst. gaben 0,1840 g AgCl.

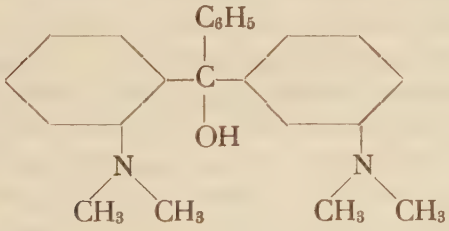
Ber. für $C_{23}H_{27}N_2Cl_3$: Cl 24,34 N 6,40%.
Gefunden: 1. Cl 25,82%,
2. Cl 25,18 N 6,02%,
3. Cl 23,44%.

Mit Zinnchlorid entsteht ein rotes Doppelsalz, welches in Wasser mit orangeroter Farbe leicht löslich ist.

Es gelang mir nicht, das salzsaure Carbinol in kristallisierter Form herzustellen. Die wäfsrige Lösung des Chlorhydrats hinterliefs beim langsamen Verdunsten im Exsiccator eine gelbe, glasige, hygroskopische Masse, welche sich allen Kristallisationsversuchen widersetzte.

Der Versuch, das Tetramethyl-di-op-aminotriphenylcarbinol zu reduzieren, hatte, wie schon im theoretischen Teil erwähnt, nicht den gewünschten Erfolg. Zwar entfärbten sich die Lösungen des Carbinols in Eisessig, verdünnter Chlorwasserstoff- oder Jodwasserstoffsäure bei längerem Erhitzen mit Zinkstaub, allein es gelang mir nicht, hieraus das Methan kristallisiert abzuscheiden. Der amorphe Körper, welcher beim Einengen der ätherischen Lösung der Base ausfiel, gab mit konzentrierter Schwefelsäure fast keine Färbung. Er löste sich leicht in Benzol, weniger leicht in Äther und sehr schwer in Alkohol. Er schmolz sehr unscharf zwischen 120 und 140°. Von einer Analyse wurde daher Abstand genommen.

**Tetramethyl-di-om-aminotriphenylcarbinol.**



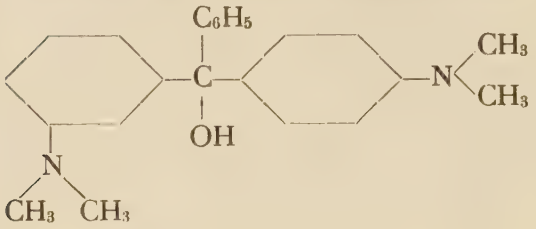

Die Darstellung erfolgte analog derjenigen des op-Carbinols. Beim Vermischen der Benzollösung des m-Dimethylaminobenzophenons mit der ätherischen Lösung des o-Dimethylaminophenylmagnesiumjodids nahm das Gemisch unter Erwärmung eine rote Farbe an, die allmählich in Hellgelb überging. Nach dem Behandeln mit Wasserdampf wurde das Carbinol, aus heifsem Benzol umkristallisiert, in einer Ausbeute von 81% der Theorie erhalten. Es bildet farblose, rechtwinklige Tafeln vom Smp. 183–184°, löst sich in der dreifachen Gewichtsmenge heifsen Benzols und ist in Äther ziemlich schwer, in Alkohol sehr schwer löslich. Die trockenen Kristalle werden beim Reiben stark elektrisch. Kalter Eisessig löst das Carbinol farblos, beim Erhitzen tritt jedoch eine gelbgrüne Färbung auf,

welche sowohl beim Erkalten wie beim Verdünnen mit Wasser bestehen bleibt.

Analyse: 0,1871 g Sbst. gaben 0,5461 g $CO_2$ und 0,1267 g $H_2O$,
0,1975 g Sbst. gaben 15,0 ccm N (19,2° u. 713,1 mm).

Ber. für $C_{23}H_{26}ON_2$: C 79,77 H 7,51 N 8,09%.
Gefunden: C 79,60 H 7,52 N 8,18%.

**Tetramethyl-di-mp-aminotriphenylcarbinol.**




Eine Lösung von 2,9 g Tetramethyl-mp-Diaminobenzophenon in trockenem Äther wurde allmählich unter Kühlung in eine Lösung von Phenylmagnesiumbromid gegossen, die auf dem gewöhnlichen Wege aus 5 g Brombenzol, 15 g Äther und 0,5 g Magnesiumspänen unter Zusatz von etwas Jod hergestellt war. Die gelbe Flüssigkeit, aus welcher sich eine geringe Menge eines braunen Niederschlages absetzt, wird nach der oben beschriebenen Methode behandelt. Die Wasserdampfdestillation ist so lange zu unterhalten, bis das Destillat nicht mehr nach Diphenyl riecht, welches sich bei der Reaktion als Nebenprodukt bildet. Man kristallisiert das Rohprodukt aus heifsem Benzol um, dem man etwas Alkohol zusetzt, und wäscht mit Äther nach. Das Carbinol bildet farblose, schiefwinklige Prismen, die bei 140° schmelzen, und färbt sich an der Luft mit der Zeit oberflächlich schwach rosa. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich wie bei dem om-Carbinol. Die orangerote Farbe einer verdünnten Eisessiglösung wird beim Erhitzen dunkler, beim Erkalten wieder heller.

Analyse: 0,1618 g Sbst. gaben 0,4745 g $CO_2$ und 0,1105 g $H_2O$,
0,1746 g Sbst. gaben 13,2 ccm N (16,1° u. 712,4 mm).

Ber. für $C_{23}H_{26}N_2O$: C 79,77 H 7,51 N 8,09%.
Gefunden: C 79,98 H 7,59 N 8,25%.

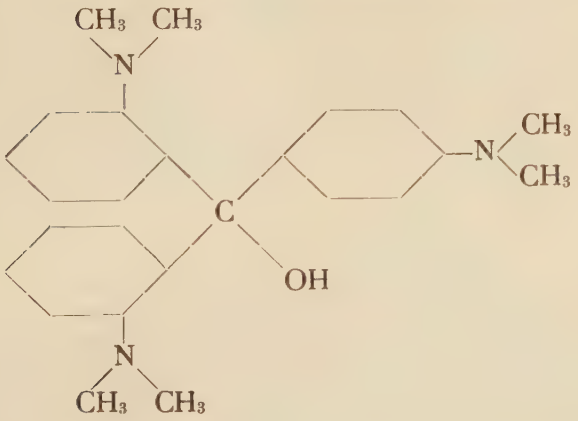
**Tetramethyl-di-mp-aminotriphenylmethan.**

Das mp-Carbinol läfst sich in salzsaurer Lösung, der man etwas Jodwasserstoffsäure zusetzt, leicht mit Zinkstaub reduzieren. Man trägt den Zinkstaub in kleinen Portionen ein und erwärmt dabei auf dem Wasserbade bis die dunkel orange gefärbte Flüssigkeit farblos geworden ist. Nach dem Filtrieren wird aus der erkalteten Lösung das Methan mit Ammoniak gefällt und in Äther aufgenommen. Da sich aus Äther schwer Kristalle bilden, löst man nach dem Verjagen des Äthers den Rückstand in so viel heifsem, absolutem Alkohol, dafs sich beim Erkalten nichts ausscheidet. Nach längerem Stehen und teilweisem Verdunsten des Alkohols entstehen kleine, unregelmäfsige, farblose Kristalle, welche bei 83—84° schmelzen. Das Methan ist in kaltem Weingeist fast unlöslich, etwas leichter löst es sich in heifsem, absolutem Alkohol und Äther.

Analyse: 0,1877 g Sbst. gaben 0,5750 g $CO_2$ und 0,1344 g $H_2O$,
0,1893 g Sbst. gaben 15 ccm N (20,0° und 718,4 mm).

Ber. für $C_{23}H_{26}N_2$: C 83,64 H 7,88 N 8,48%.
Gefunden: C 83,55 H 7,96 N 8,56%.

**Hexamethyl-tri-oop-aminotriphenylcarbinol.**



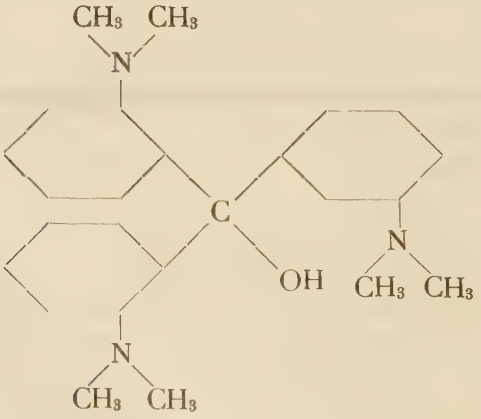

Das aus 13 g o-Joddimethylanilin und 4 g p-Dimethylaminobenzoesäuremethylester erhaltene Rohprodukt wurde durch gelindes

Erwärmen mit wenig Weingeist von einer braunen Verunreinigung befreit und zur Analyse aus einer Mischung von Benzol und Alkohol umkristallisiert. Das Carbinol bildet farblose Kristalle von rhombischem Typus, welche bei 172—173° schmelzen und ist in Benzol leicht, in Äther und Alkohol ziemlich schwer löslich. Die farblose Lösung des Körpers in kalter, konzentrierter Schwefelsäure wird nach einiger Zeit gelb und beim Erhitzen wieder farblos.

Analyse: 0,2024 g Sbst. gaben 0,5728 g $CO_2$ und 0,1500 g $H_2O$,
0,2016 g Sbst. gaben 20,6 ccm N (22,0° u. 715,6 mm).

Ber. für $C_{25}H_{31}ON_3$: C 77,12 H 7,97 N 10,80%.
Gefunden: C 77,18 H 8,23 N 10,88%.

**Hexamethyl-tri-oom-aminotriphenylcarbinol.**

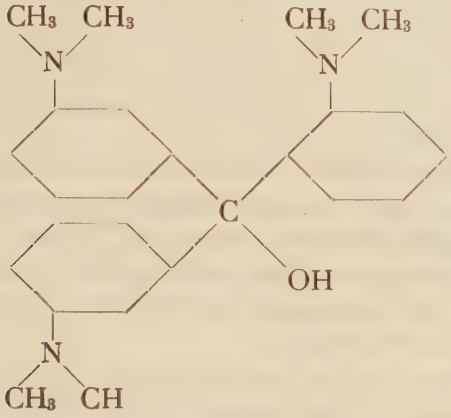



Das Carbinol erhält man ebenso wie die oop-Verbindung aus 1 Teil m-Dimethylaminobenzoesäuremethylester und 3,5 Teilen o-Joddimethylanilin. Zur Reinigung wird das Rohprodukt mit Äther gewaschen und aus heifsem Weingeist umkristallisiert. Es bildet farblose, schiefwinklige Tafeln vom Smp. 151—152°. In Äther und Alkohol ist es etwas leichter löslich als das oop-Carbinol.

Analyse: 0,1584 g Sbst. gaben 0,4490 g $CO_2$ und 0,1136 g $H_2O$,
0,1995 g Sbst. gaben 20,0 ccm N (19,5° u. 713,6 mm).

Ber. für $C_{25}H_{31}ON_3$: C 77,12 H 7,97 N 10,80%.
Gefunden: C 77,31 H 7,97 N 10,78%.

**Hexamethyl-tri-omm-aminotriphenylcarbinol.**




Das Tetramethyl-di-m-aminobenzophenon stellte ich nach der Methode von Gattermann und Rüdt[1]), verbessert von v. Baeyer, vom m-Nitrobenzylalkohol ausgehend, dar und methylierte das Aminoderivat, wie eben daselbst angegeben, mit Dimethylsulfat.

Das aus 1 Teil Keton und 2 Teilen o-Joddimethylanilin gewonnene Carbinol wird mit Äther oder Alkohol gewaschen, in heifsem Benzol gelöst und bis zur beginnenden Trübung mit absolutem Alkohol versetzt. Es kristallisiert in kleinen, rechtwinkligen Prismen vom Smp. 207—208° und ist in Äther schwer, in Alkohol sehr schwer löslich (ca. 1:150).

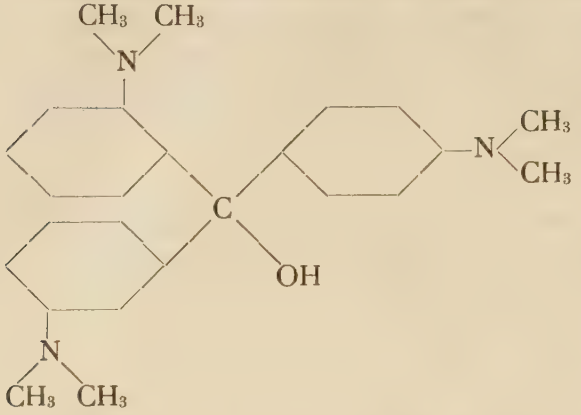
Analyse: 0,2065 g Sbst. gaben 0,5836 g $CO_2$ und 0,1500 g $H_2O$,
0,2045 g Sbst. gaben 20,8 ccm N (20,0° u. 719,3 mm).

Ber. für $C_{25}H_{31}ON_3$: C 77,12 H 7,97 N 10,80%.
Gefunden: C 77,08 H 8,07 N 10,99%.

---

1) Ber. **27**, 2295 (1894).

**Hexamethyl-tri-omp-aminotriphenylcarbinol.**

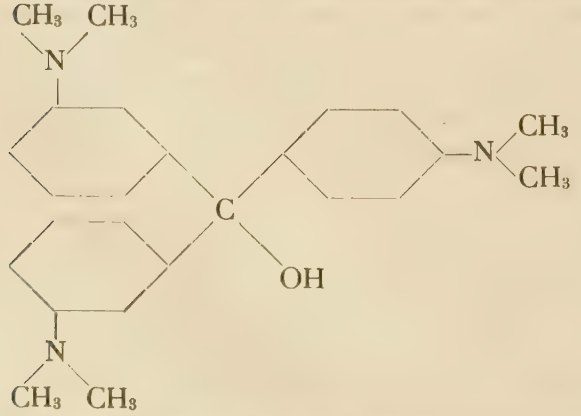


Dieses Carbinol wurde ebenso wie das vorhergehende aus o-Joddimethylanilin und Tetramethyl-m-p-diaminobenzophenon dargestellt. Das Umkristallisieren erfolgt aus heifsem Weingeist. Die reine Substanz bildet schiefwinklige Tafeln von rhombischem Typus, welche bei 148—150° schmelzen, und ist in Äther und Alkohol leichter löslich als die omm-Verbindung.

Analyse: 0,2123 g Sbst. gaben 0,5986 g $CO_2$ und 0,1565 g $H_2O$,
0,2232 g Sbst. gaben 22,8 ccm N (22,5° u. 716,4 mm).

Ber. für $C_{25}H_{31}ON_3$: C 77,12 H 7,97 N 10,80%.
Gefunden: C 76,90 H 8,19 N 10,86%.

**Hexamethyl-tri-mmp-Aminotriphenylcarbinol.**

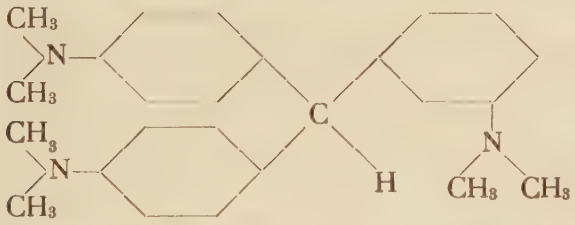


Da der Versuch, dieses Carbinol durch Kondensation von mm-Michlerschem Keton und Dimethylanilin mit Phosphortrichlorid

oder Phosphoroxychlorid zu erhalten, mifslang, suchte ich zunächst das Methan aus dem mm-Hydrol und Dimethylanilin unter Verwendung von Chlorzink als Kondensationsmittel herzustellen.

1 Teil Tetramethyl-mm-Diaminobenzhydrol wurde in der 3 Molekülen entsprechenden Menge Dimethylanilin gelöst und mit 1 Molekül fein pulverisiertem Chlorzink vier Stunden im Rohr auf 110° erhitzt. Nach dem Verjagen des überschüssigen Dimethylanilins mit Wasserdampf bildete die Base, in Äther aufgenommen, eine dunkelbraune, grün fluoreszierende Lösung, welche beim Verdunsten des Äthers eine dicke, klebrige, gelbbraune Masse hinterliefs, die auf keine Weise zur Kristallisation zu bringen war. Die amorphe Substanz wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Tierkohle gekocht und filtriert. Auf Zusatz von etwas Bleidioxyd nahm die schwach gelbliche Lösung sofort eine tief orangerote Färbung an, was auf Bildung eines Carbinolsalzes schliefsen liefs. Leider gelang es ebenso wenig, den aus dieser Lösung mit Ammoniak gefällten amorphen, braunen Niederschlag in kristallisierte Form überzuführen. Von einer Analyse wurde deshalb Abstand genommen.

**Hexamethyl-tri-mpp-aminotriphenylmethan.**




Durch Kondensation von mp-Michlerschem Keton und Dimethylanilin mit Phosphortrichlorid erhielt ich einen amorphen Körper, der sich beim Stehen an der Luft grün färbte und mit verdünnter Salzsäure eine dunkelgrüne Lösung gab, deren Farbe beim Verdünnen mit viel Wasser in Blau überging. Da die Base nicht kristallisierte, stellte ich das Methan folgendermafsen dar:

In eine Lösung von 6,6 g Tetramethyl-mp-Diaminobenzhydrol in 15 g Dimethylanilin wurden 3,5 g fein pulverisiertes, trockenes Chlorzink in kleinen Portionen unter Umschwenken und Erwärmen auf dem Wasserbade eingetragen.

Das Gemisch nimmt nach Zusatz der ersten Portion des Kondensationsmittels eine grüne Farbe an. Nach Beendigung der Reak-

tion durch zweistündiges Erwärmen auf dem Wasserbade wird das überschüssige Dimethylanilin unter Zufügung von Ammoniak mit Wasserdampf vertrieben. Der Destillationsrückstand bildet eine schwach grün gefärbte Flüssigkeit mit gelben Kristallen. Dieselben werden abgesaugt und in verdünnter Salzsäure gelöst. Die grüne Lösung, welche ihre Farbe dem durch Oxydation gebildeten Farbsalz verdankt, reduziert man mit Zinkstaub und etwas Jodwasserstoffsäure, bis sie farblos geworden ist, fällt mit Ammoniak und saugt den schnell kristallinisch werdenden Niederschlag ab. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen wird die Base aus einer Mischung von Benzol und Alkohol umkristallisiert und mit Weingeist gewaschen. Das Methan kristallisiert in langen, farblosen Prismen vom Smp. 153 bis 154°, welche sich an der Luft durch Oxydation oberflächlich grün färben. Es ist in Benzol leicht löslich, in Äther löst es sich schwerer und in Alkohol sehr schwer.

Analyse: 0,1642 g Sbst. gaben 0,4860 g $CO_2$ und 0,1225 g $H_2O$,
0,1982 g Sbst. gaben 20,8 ccm N (19,2° u. 705,2 mm).

Ber. für $C_{25}H_{31}N_3$: C 80,43 H 8,31 N 11,26%.
Gefunden: C 80,72 H 8,29 N 11,16%.

**Hexamethyl-tri-mpp-aminotriphenylcarbinol.**

Die Oxydation des Methans zum Carbinol verlief nicht glatt, da der Farbstoff einerseits gegen Säure und einen Überschuſs des Oxydationsmittels sehr empfindlich ist, indem sich unlösliche blaue Nebenprodukte bilden, während andererseits beim Arbeiten in stark verdünnter Lösung mit der theoretischen Menge des Oxydationsmittels keine vollständige Oxydation stattfindet. In ersterer Beziehung hat der Körper viel Ähnlichkeit mit dem Malachitgrün, von welchem E. und O. Fischer[1]) sagen: „. . . Ein groſser Überschuſs von Säure und Oxydationsmittel ist dabei zu vermeiden, weil der gebildete Farbstoff alsdann weitere Veränderungen erleidet.“ Auch bei der Verwendung von Eisessig als Solvens wurde kein besseres Resultat erzielt.

Man löst das Methan in 100 Teilen verdünnter Salzsäure, welche auf 1 Molekül der Base 4 Moleküle HCl enthält, und trägt unter

1) Ber. 12, 796 (1879).

stetem Umschütteln die berechnete Menge frisch gefällten und in Wasser aufgeschlämmten Bleidioxyds in kleinen Portionen ein. Es tritt sofort eine tief blaugrüne Färbung ein. Nachdem man noch etwa 10 Minuten geschüttelt hat, wird die Lösung filtriert und mit Ammoniak versetzt. Das Carbinol fällt als blaugraue, amorphe Masse aus und kann aus Aceton und Äther umkristallisiert werden. Nach je fünfmaligem Umkristallisieren aus beiden Lösungsmitteln bildete es farblose, spitze Nadeln, welche sehr unscharf zwischen 170 und 180° schmelzen. Es gelang mir nicht, ein reines Produkt herzustellen, da sich, nach den Analysen zu urteilen, eine Beimengung von Methan nicht entfernen ließ.

Analyse: 0,1269 g Sbst. gaben 0,3647 g $CO_2$ und 0,0933 g $H_2O$,
0,1238 g Sbst. gaben 12,9 ccm N (21,0° u. 724,0 mm).

Ber. für $C_{25}H_{31}N_3$: C 80,43 H 8,31 N 11,26%.
Ber. für $C_{25}H_{31}N_3O$: C 77,12 H 7,97 N 10,80%.
Gefunden: C 78,38 H 8,17 N 11,29%.

Das Carbinol ist in Äther ziemlich schwer, in Aceton etwas leichter löslich. In kaltem Alkohol löst es sich farblos und wird beim Kochen blau. Eisessig löst es sofort mit blaugrüner Farbe. An kohlensäurehaltiger Luft färbt sich die Base schnell grün.

Zur Darstellung des dem Malachitgrün entsprechenden Zinkdoppelsalzes versetzte ich die salzsaure Lösung des Carbinols mit der 3 Molekülen entsprechenden Menge Chlorzink und mit konzentrierter heißer Chlornatriumlösung. Hierbei tritt nicht wie bei dem Malachitgrün eine Entfärbung der Lösung ein, sondern dieselbe bleibt ziemlich stark gefärbt, und es scheidet sich ein schlecht kristallisierender Körper aus, der in trockenem Zustande Kupferglanz besitzt und sich leicht in Wasser mit dunkelblaugrüner Farbe löst.

# Anhang.

## Verhalten des p-Joddimethylanilins bei der Grignardschen Reaktion.

Die im theoretischen Teil erwähnte Tatsache, dafs das p-Joddimethylanilin beim Behandeln mit aktiviertem Magnesium und Benzophenon, Benzoesäureester oder Michlerschem Keton keine oder doch nur verschwindende Mengen von Triphenylcarbinolderivaten liefert, kann ihre Ursache in zwei Umständen haben. Einmal darin, dafs sich keine Organomagnesiumverbindung bildet, weiter mit der zweiten Komponente reagiert. Das p-Joddimethylanilin verhielt sich in ätherischer Lösung gegen aktiviertes Magnesium ganz verschieden, je nachdem ein reines oder weniger reines Produkt verwendet wurde. Das nach v. Baeyer[1]) hergestellte Präparat, welches sich bald dunkelblau färbte und beim Lösen in Äther ein schwarzes Pulver hinterliefs, reagierte mit aktiviertem Magnesium sehr heftig, wobei jedoch die Reaktion nie vollständig verlief, wie aus dem Vorhandensein von unverändertem Ausgangsmaterial in dem Reaktionsgemisch hervorging. Durch Destillation des blauen Joddimethylanilins mit Wasserdampf erhielt ich ein vollkommen farbloses Produkt, welches sich ohne Rückstand in Äther löste und erst nach monatelangem Aufbewahren eine blaue Farbe annahm. Der frisch destillierte Körper reagierte mit aktiviertem Magnesium kaum merklich, indessen gelang es, durch Zusatz von Platinschwamm oder

1) Ber. 38, 2762 (1905).

Platinmohr die Reaktion zu befördern. Nach Beendigung derselben wurde Wasser und Soda zugesetzt und die Lösung so lange mit Wasserdampf behandelt, bis kein Joddimethylanilin mehr überging. Das Destillat enthielt neben letzterem das bei der Zersetzung der Magnesiumverbindung gebildete Dimethylanilin und wurde im Vacuum vom Äther befreit. Auf Zusatz von Essigsäure ging das Dimethylanilin in Lösung, während das Jodid, in verdünnter Essigsäure unlöslich, abfiltriert werden konnte. Da hierbei 16% des Ausgangsmaterials zurückgewonnen wurden, mufsten also ca. 84% in die Magnesiumverbindung übergeführt worden sein. Es war damit bewiesen, dafs sich tatsächlich der Grignardsche Körper gebildet hatte, und dafs dieser nicht auf die zweite Komponente einwirkt. Das Versagen der Reaktion kann in gewissen Fällen auch durch die Natur der zweiten Komponente hervorgerufen werden, wie ein Versuch lehrte, den ich mit o-Joddimethylanilin und mp-Diaminobenzophenon anstellte. Während nämlich das o-Dimethylaminophenylmagnesiumjodid mit Benzophenon[1]) und mit dem tetramethylierten Keton spielend leicht Carbinole liefert, gewann ich bei dem genannten Versuche alles Keton unverändert zurück. Auf die geringere Reaktionsfähigkeit der Aminobenzophenone im Gegensatz zu den methylierten Derivaten hat schon Bertram[2]) in seiner Abhandlung über das oo-Diamino- und Tetramethyldiaminobenzophenon hingewiesen. Schliefslich sei noch erwähnt, dafs bei den Versuchen mit p-Joddimethylanilin das Acetal des Benzophenons kein günstigeres Resultat lieferte als das Benzophenon.

---

1) Ber. 38, 2765 (1905).
2) J. pr. Chem. 1902 S. 334.

## Lebenslauf.

Der Verfasser vorliegender Arbeit „Über methylierte Aminotriphenylcarbinole“ wurde am 31. Dezember 1862 zu Berlin als Sohn des Oberst und Kommandeur des 2. Garderegiments z. F. Ferdinand von Bentheim geboren. Er besuchte das humanistische Gymnasium zu Wiesbaden und trat nach bestandener Maturitätsprüfung im April 1882 als Kadett in die Kaiserliche Marine ein. 1885 wurde er zum Unterleutnant, 1888 zum Leutnant zur See und 1895 zum Kapitänleutnant befördert.

Im Jahre 1899 sah er sich aus Gesundheitsrücksichten veranlafst, seine Entlassung aus der aktiven Flotte zu erbitten und widmete sich im Jahre 1900 an der Universität Würzburg dem Studium der Chemie. Nach zwei Semestern setzte er seine Studien an der Universität München fort, bestand im Januar 1903 das Verbandsexamen und im Februar 1904 die Ergänzungsprüfung. Er arbeitete darauf zunächst mit Herrn Professor Dr. Koenigs „Über die Kondensation des α-, γ-, α′-Trimethylpyridins mit Benzaldehyd“ und führte dann unter Leitung des Geheimen Rates Professor Dr. Ritter v. Baeyer die vorliegende Arbeit aus.